

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

***Discipline : Génie des Procédés
Ecole Doctorale : Sciences des Procédés – Sciences des Aliments***

présentée et soutenue publiquement
par

BARKOUTI Amal

Le 21 Décembre 2012

Titre :

**Agglomération humide de poudres à réactivité de surface -
Approche mécanistique de la morphogénèse de structures
alimentaires agglomérées**

JURY

Mme Véronique Falk	Dr, LRGP, ENSIC, Nancy	Rapporteur
Mr Denis Poncelet	Pr, DGPA, ONIRIS, Nantes	Rapporteur
Mr Henri Berthiaux	Pr, UMR RAPSODEE, EMAC, Albi	Président du Jury
Mr Bernard Cuq	Pr, UMR IATE, SupAgro, Montpellier	Examineur
Mme Christelle Turchiuli	Dr, UMR GENIAL, AgroParistech, Massy	Examineur
Mr Jean Pierre Desfours	Pr, UMR IATE, UM2, Montpellier	Directeur de thèse
Mme Michèle Delalonde	Dr, UMR QUALISUD, UM1, Montpellier	Invitée
Mr Thierry Ruiz	Dr, UMR IATE, UM2, Montpellier	Invité
Mr Eric Rondet	Dr, UMR QUALISUD, UM1, Montpellier	Invité

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

***Discipline : Génie des Procédés
Ecole Doctorale : Sciences des Procédés – Sciences des Aliments***

présentée et soutenue publiquement
par

BARKOUTI Amal

Le 21 Décembre 2012

Titre :

**Agglomération humide de poudres à réactivité de surface -
Approche mécanistique de la morphogénèse de structures
alimentaires agglomérées**

JURY

Mme Véronique Falk	Dr, LRGP, ENSIC, Nancy	Rapporteur
Mr Denis Poncelet	Pr, DGPA, ONIRIS, Nantes	Rapporteur
Mr Henri Berthiaux	Pr, UMR RAPSODEE, EMAC, Albi	Président du Jury
Mr Bernard Cuq	Pr, UMR IATE, SupAgro, Montpellier	Examineur
Mme Christelle Turchiuli	Dr, UMR GENIAL, AgroParistech, Massy	Examineur
Mr Jean Pierre Desfours	Pr, UMR IATE, UM2, Montpellier	Directeur de thèse
Mme Michèle Delalonde	Dr, UMR QUALISUD, UM1, Montpellier	Invitée
Mr Thierry Ruiz	Dr, UMR IATE, UM2, Montpellier	Invité
Mr Eric Rondet	Dr, UMR QUALISUD, UM1, Montpellier	Invité

Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse. Merci à Mr Henri Berthiaux d'avoir accepté la présidence du Jury. Merci à Mme Véronique Falk et Mr Denis Poncelet d'avoir rapporté cette thèse et apporté leur éclairage sur les problématiques présentées. Egalement, je tiens à remercier Mr Bernard Cuq d'avoir examiné ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements à tous ceux qui m'ont aidé à élaborer ce travail. Je remercie particulièrement tous mes encadrants dans les trois unités de recherche :

-UMR IATE (Montpellier): Mr Jean-Pierre Desfours et Mr Thierry Ruiz, pour leur encadrement, leur gentillesse et leur encouragement.

-UMR Qualisud (Montpellier): Mme Michèle Delafonde et Mr Eric Rondet, pour leur encadrement, leur gentillesse et leurs précieux conseils. Qu'ils trouvent ici mes profondes reconnaissances pour le temps qu'ils m'ont consacré.

-UMR GENIAL, AgroParistech (Massy): Mme Christelle Turchiuli et Mme Elisabeth Dumoulin, pour leur encadrement et leur aide précieux pour réaliser ce travail.

Je voudrais remercier vivement tous les membres du programme ANR Reactive Powder pour les échanges et les discussions scientifiques aussi constructives et intéressantes durant les rencontres annuelles.

Mes remerciements sont également adressés à tout le personnel des trois UMR pour leur gentillesse et leur collaboration tout le long des trois années de la thèse.

Merci à tous les thésards et les stagiaires pour leur sympathie et leur soutien, j'en cite spécialement Ines, Sandra, Emna, Anne, Mathilde, Liang, Adeline, Moustafa et Frédéric.

Merci à mes amis qui n'ont pas cessé de m'encourager, j'en cite spécialement Souhir, Rym, Rachida, Bochra, Samara et Malek,

Merci à ma mère, mon père, ma sœur et mes frères qui ont toujours été derrière ma réussite. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon amour et de mon éternelle reconnaissance pour leur grand soutien et leurs sacrifices.

Table des matières

<i>Remerciements</i>	2
<i>Table des matières</i>	3
<i>Nomenclature</i>	7
<i>Liste des tableaux</i>	11
<i>Liste des figures</i>	13
I. INTRODUCTION GENERALE	18
II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	23
II.1. L'agglomération par voie humide	24
II.1.1. Intérêt du procédé d'agglomération.....	24
II.1.2. Théorie de l'agglomération par voie humide.....	25
II.1.2.1. Description des différentes phases de l'agglomération en régime collisionnel.....	25
II.1.2.2. Maîtrise des conditions opératoires dans la phase de nucléation.....	27
II.1.2.3. Maîtrise des étapes de consolidation et de croissance.....	29
II.1.2.4. Optimisation de l'agglomération.....	33
II.1.2.5. Approche hydro-texturale de l'agglomération par voie humide.....	36
II.1.3. Procédés d'agglomération par voie humide.....	39
II.1.3.1. Agglomération en malaxeur.....	39
II.1.3.2. Agglomération en lit fluidisé.....	43
II.2. Poudres alimentaires	58
II .2.1. La semoule de blé dur.....	58
II .2.1.1. Définition et propriétés physico-chimiques.....	58
II .2.1.2. Technologie d'agglomération de la semoule : cas du couscous.....	59
II.2.2. La poudre de lait.....	60
II.2.3. Propriétés des particules et des poudres.....	62
II.3. Bilan de la partie bibliographique	70
III. MATERIELS ET METHODES	72

III.1. Caractérisation des matières premières.....	73
III.1.1. Semoule de blé dur.....	73
III.1.2. Poudre de lait.....	74
III.1.3. Liants aqueux.....	75
III.2. Pilotes d'agglomération.....	76
III.2.1. Malaxeurs à faible taux de cisaillement.....	76
III.2.2. Lit fluidisé UniGlatt.....	77
III.3. Déroulement d'un essai d'agglomération.....	78
III.3.1. Agglomération en malaxeur.....	78
III.3.2. Agglomération en lit fluidisé.....	78
III.4. Caractérisation des agglomérats.....	80
III.4.1. Caractérisation des agglomérats de semoule.....	80
III.4.1.1. Taille et distribution de taille.....	80
III.4.1.2. Analyse hydro-texturale.....	80
III.4.1.2.1. Teneur en eau.....	80
III.4.1.2.2. Détermination de la compacité à l'échelle du lit d'agglomérats.....	81
III.4.1.2.3. Détermination de la compacité à l'échelle des agglomérats.....	82
III.4.2. Caractérisation des agglomérats de poudre de lait.....	82
III.4.2.1. Taille et distribution de taille.....	83
III.4.2.2. Teneur en eau.....	83
III.4.2.3. Masses volumiques.....	84
III.4.2.4. Activité de l'eau (a_w).....	86
III.4.2.5. Mouillabilité.....	86
III.4.2.6. Coulabilité.....	87
III.4.2.7. Forme -Images en microscopie optique.....	88
IV. RESULTATS ET DISCUSSION.....	89
IV.1. Etude de l'agglomération de la semoule de blé dur en malaxeur.....	90
IV.1.1. Maîtrise de la taille des gouttes de liant.....	90

IV.1.2. Analyse des mécanismes d'agglomération de la semoule de blé dur.....	97
IV.1.2.2. Introduction.....	97
IV.1.2.3. Matériels et méthodes.....	99
IV.1.2.3.1. Agglomération humide.....	99
IV.1.2.3.2. Limite de plasticité d'Atterberg.....	99
IV.1.2.3.3. Observations au MEB.....	99
IV.1.2.4. Résultats.....	99
IV.1.2.4.1. Impact de l'ajout d'eau à l'échelle du lit vrac.....	100
IV.1.2.4.2. Impact de l'ajout d'eau à l'échelle des particules.....	102
IV.1.2.5. Discussion.....	109
IV.1.2.6. Conclusion.....	118
IV. 1.3. Influence of physicochemical binder properties on agglomeration of wheat powder in couscous grain.....	119
IV. 1.3.1. Introduction.....	119
IV. 1.3.2.Theoretical background.....	121
IV. 1.3.2.1.Bindern characterization.....	121
IV. 1.3.2.2. Agglomerates characterization.....	122
IV. 1.3.2.3. Fractal law.....	122
IV. 1.3.3. Materials and Methods.....	123
IV. 1.3.3.1. Materials.....	123
IV. 1.3.3.1.1. Native particles.....	123
IV. 1.3.3.1.2. Liquid binders.....	123
IV. 1.3.3.2. Methods.....	124
IV. 1.3.3.2.1. Hydro-textural characteristics.....	125
IV. 1.3.3.2.2. Size measurements.....	125
IV. 1.3.4. Results and Discussion.....	126
IV. 1.3.4. Conclusion.....	135
IV.1.4.Structuration of wheat powder by wet agglomeration: case of size association mechanism.....	136
IV.1.4.1. Introduction.....	136
IV.1.4.2. Materials and Methods.....	138
IV.1.4.2.1. Materials.....	138

IV.1.4.2.2. Methods.....	138
IV.1.4.2.2.1. Size and hydro-textural measurements.....	139
IV.1.4.2.2.2. Structure heterogeneity.....	140
IV.1.4.3. Results and Discussion.....	140
IV.1.4.4. Conclusion.....	149
IV.2. Etude de l'agglomération de poudre de lait en lit fluidisé.....	150
IV.2.1. Milk powder agglomerate growth and properties in fluidized bed agglomeration	150
IV.2.1.1. Introduction.....	150
IV.2.1.2. Materials and Methods.....	152
IV.2.1.3. Results and discussion.....	155
IV.2.1.3.1. Repeatability of agglomeration trials.....	155
IV.2.1.3.2. Influence of process and products parameters on agglomerates growth.....	156
IV.2.1.3.2.1. Growth kinetics.....	157
IV.2.1.3.2.2. Growth mechanism.....	158
IV.2.1.3.3. Properties of final powders.....	162
IV.2.1.3.4. Discussion.....	163
IV.2.1.4. Conclusion.....	164
V. Conclusion et perspectives	166
Références bibliographiques.....	171
Productions scientifiques personnelles.....	183

NOMENCLATURE

Lettres en latin

A_i	Préfacteur du modèle fractal (Eq.IV.4)	[-]
a_w	Activité d'eau	[-]
d_{10}	Diamètre correspondant à une fréquence cumulée de 10%	[μm]
d_{40}	Diamètre correspondant à une fréquence cumulée de 40%	[μm]
d_{50}	Diamètre correspondant à une fréquence cumulée de 50% (diamètre médian)	[μm]
d_{90}	Diamètre correspondant à une fréquence cumulée de 90%	[μm]
d_{50}^N	Diamètre médian des nuclei	[μm]
d_d	Diamètre des gouttes du liquide de mouillage	[μm]
D	Diamètre moyen d'une classe granulométrique	[μm]
D_f	Dimension fractale	[-]
d_i	Longueur caractéristique de la structure (fractile)	[μm]
d_{ij}	Diamètre d'une classe granulométrique j à un mouillage i	[μm]
d_s^*	Ratio entre la densité réelle de la semoule et la densité réelle de l'eau	[-]
g	Accélération de la pesanteur	[m.s^{-2}]
L	Distance entre l'extrémité de la buse et le faisceau laser	[m]
m_s	Masse du solide	[kg]
m_{eau}	Masse d'eau	[kg]
n	Paramètre du modèle (Eq.IV.2)	[-]
P_G	Pression relative du gaz	[Pa]
S_a	Degré de saturation des agglomérats	[-]
S_G	Section de sortie du gaz	[m^2]
S_L	Section de sortie du liquide	[m^2]
t	Temps	[min]
T_b	Température de l'air dans le lit fluidisé	[°C]
v_{liq}	Vitesse de sortie du liquide	[m.s^{-1}]
$V_{particule}$	Volume d'une particule	[m^3]
V_a	Volume total d'un agglomérat	[m^3]
V^*	Vitesse caractéristique	[m.s^{-1}]

$V_{Air\ lit\ vrac}$	Volume d'air dans le lit de poudre	[m ³]
$V_{Air\ particule}$	Volume d'air dans une particule	[m ³]
$V_{lit\ vrac}$	Volume du lit de poudre	[m ³]
V_s	Volume de la masse solide	[m ³]
w	Teneur en eau	[% g eau/g matière sèche]
W	Masse d'eau pulvérisée	[g]
w_0	Teneur en eau à t= 0 de la pulvérisation	[% g eau/g matière sèche]
w_{cap}	Teneur en eau de la semoule à la condensation capillaire	[% g eau/g matière sèche]
w_{ij}	Teneur en eau d'une classe granulométrique j à un mouillage i	[% g eau/g matière sèche]
$w_{litvrac}$	Teneur en eau moyenne du lit	[% g eau/g matière sèche]
$w_{particule}$	Teneur en eau des particules	[% g eau/g matière sèche]
w_p	Limite de plasticité d'Atterberg	[% g eau/g matière sèche]
w_{sat}	Teneur en eau à saturation des agglomérats	[% g eau/g matière sèche]
x_{ij}	Déviations relatives de teneur en eau	[-]
Y	Teneur en eau de l'air sec	[g/kg]
y_{ij}	Déviations relatives de la fraction volumique solide	[-]

Lettres grecques

$\alpha_{1-2,4-7}$	Coefficients du modèle (Eq.IV.1)	[-]
$\beta_{3,8}$	Coefficients du modèle (Eq.IV.1)	[-]
ε_{ext}	Porosité inter-particulaire	[-]
ϕ_a	Fraction volumique solide des agglomérats	[-]
ϕ_{ij}	Fraction volumique solide des agglomérats d'une classe granulométrique j à un mouillage i	[-]
$\phi_{litvrac}$	Fraction volumique solide du lit vrac	[-]
ϕ_N	Fraction volumique solide des nuclei	[-]

μ	Viscosité du liquide	[mPa.s]
μ_G	Viscosité du gaz	[Pa.s]
π_{1-8}	Groupes adimensionnés	[-]
ρ_a	Masse volumique des agglomérats	[kg.m ⁻³]
ρ_{ap}	Masse volumique apparente	[kg.m ⁻³]
ρ_G	Densité du gaz	[kg.m ⁻³]
ρ_L	Densité du liquide	[kg.m ⁻³]
ρ_t	Masse volumique tassée	[kg.m ⁻³]
ρ_v	Masse volumique vrac	[kg.m ⁻³]
ρ_s^*	Densité réelle du solide	[kg.m ⁻³]
γ	Tension superficielle du liquide	[mN.m ⁻¹]
ψ_a	Flux d'atomisation adimensionné	[-]

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1. Classification des paramètres d'agglomération en lit fluidisé (d'après Jimenez, 2007 adapté de Aulton et Banks, 1981).....	56
Tableau II.2. Classification de la semoule produite en France (Feillet, 2000).....	59
Tableau II.3. Composition des poudres de lait (% en poids) (Codex standard 207, 1999)....	61
Tableau II.4. Interprétation des indices de Hausner et de Carr (Castel, 1995).....	67
Tableau II.5. Composition des poudres de lait (%): composition globale, composition de surface calculée par la méthode XPS (5 nm) et composition de surface calculée par la méthode de EDX (1 μ m) (d'après Murrieta-Pazos <i>et al.</i> , 2011).....	70
Tableau III.1. Composition des poudres de lait entier et écrémé (MS : matière sèche, MA : matières azotées, MG : matières grasses).	74
Tableau III.2. Propriétés physico-chimiques des liants.....	76
Tableau III.3. Propriétés des particules et poudres de lait suivies lors des essais.....	83
Tableau IV.1. Définition des variables initiales et leurs quantités fondamentales utilisées dans l'analyse adimensionnelle de la pulvérisation du liquide.....	94
Tableau IV.2. Définition des paramètres du modèle (Eq.IV.2) et leurs valeurs pour la buse mono-fluide.....	95
Tableau IV.3. Composition et propriétés physico-chimiques des liquides choisis (densité $\pm 0,02$, viscosité $\pm 5\%$).....	95
Table IV.4. Binder physicochemical properties, droplet characteristics and dimensionless spray flux	124
Table IV.5. Fractal model parameters (Eq. IV.7) corresponding to the agglomeration process carried out with the five binders.....	131
Table IV.6. Bulk composition (%w/w) of skim and whole milk powders.....	152
Table IV.7. Operating conditions for the agglomeration trials (total sprayed water 55g/100g particle ± 1 g/100g, T_b 49 $\pm 1^\circ$ C, air flow rate 75kg.h ⁻¹).....	154
Table IV.8. Ambient air temperature T_{air} , relative humidity RH_{air} , water content Y and inlet temperature $T_{hot\ air}$; bed temperature T_b and water flow rate measured during agglomeration trials 1, 1a and 1b.....	156
Table IV.9. Properties of the three initial powders and of the five final powders agglomerated with the same quantity of water per unit mass of particle (55 g water/100 g particle).....	163

LISTE DES FIGURES

Figure II.1. Le procédé d'agglomération : (a) description traditionnelle, (b) approche moderne d'après Saleh et Guignon (2009) (adapté de Iveson <i>et al.</i> , 2001).....	26
Figure II.2. Différents mécanismes de nucléation : (a) mécanisme de distribution, (b) mécanisme d'immersion (Iveson <i>et al.</i> , 2001).....	28
Figure II.3. Carte des régimes d'agglomération (d'après Saleh et Guignon, 2009 adapté de Iveson et Litster, 1998).....	31
Figure II.4. A) Schéma d'exemples de rupture des agglomérats ; B) Carte des régimes de rupture des agglomérats (d'après Subero et Ghadiri, 2001).....	32
Figure II.5. (a) Carte de régime de nucléation d'après Hapgood <i>et al.</i> (2003), (b) Zones de mouillage et nucléation d'après Saleh et Guignon (2009).....	34
Figure II.6. Représentation schématique du diagramme hydro-textural utilisé pour décrire l'agglomération humide d'un milieu granulaire (adapté de Saad, 2011).....	39
Figure II.7. Exemples de mélangeurs (a) à fort taux de cisaillement (Saleh et Guignon, 2009) et (b) à faible taux de cisaillement (mélangeur à spirale, VMI, France).....	40
Figure II.8. Photographie MEB d'agglomérats formés avec des ratios taille des gouttes /taille de particules différents : a) ratio faible, b) ratio élevé, c) ratio voisin de 1 d'après Abberger <i>et al.</i> (2002).	42
Figure II.9. Différents types de lit fluidisés granulateurs (d'après Saleh et Guignon, 2009).....	44
Figure II.10. Mécanismes mis en jeu lors de la croissance des particules en lit fluidisé d'après Jimenez Munguia T. (2007).....	46
Figure II.11. Régimes de fluidisation dans un lit cylindrique d'après Kunii et Levenspiel (1991).....	46
Figure II.12. Classification de Geldart pour les particules solides, selon leur aptitude à la fluidisation d'après Bimbenet <i>et al.</i> (2002).....	47
Figure II.13. Régimes de fluidisation dans un lit conique d'après Peng et Fan (1997).....	49
Figure II.14. Différents états d'agglomérats humides en fonction du degré de saturation S (Saleh et Guignon, 2009).....	50
Figure II.15. Mouillage d'une surface plane solide par un liquide (Saleh et Guignon, 2009).....	52
Figure II.16. Schéma des zones thermiques identifiées dans un lit fluidisé conique en présence d'un jet de pulvérisation d'eau (1 : zone active de mouillage, 2 : zone isotherme et 3 : zone de transfert actif de chaleur), d'après Turchiuli <i>et al.</i> (2011).....	55
Figure II.17. Porosités inter- et intra-particulaires (a) pores fermés et (b) pores ouverts (adapté de Melcion et Ilari, 2003).....	63

Figure III.1. Distribution granulométrique de la semoule de blé dur.....	74
Figure III.2. Distribution de taille en passant cumulé avec les diamètres d_{10} , d_{50} et d_{90} des poudres LEC et LEN	75
Figure III.3. Malaxeur et système de pulvérisation d'eau.....	77
Figure III.4. Pilote d'agglomération discontinu Uni-Glatt.	78
Figure III.5. Dispositif pour le prélèvement des échantillons dans le lit fluidisé.....	80
Figure III.6. Appareil de mesure de la masse volumique (Varian, USA).....	85
Figure III. 7. Schéma de principe d'un pycnomètre à déplacement de gaz pour la mesure de la masse volumique vraie ou apparente (d'après Jimenez, 2007).....	85
Figure III.8. Dispositif de mesure de la mouillabilité des poudres.....	87
Figure III.9. Dispositif de mesure de la coulabilité des poudres.....	87
Figure IV.1. Distributions de taille des gouttes d'eau pulvérisée par une buse mono-fluide du diamètre interne de 0,66 mm pour des vitesses de sortie du liquide de 26,6 m/s et 20,9 m/s, et du diamètre interne de 0,28 mm pour une vitesse de sortie du liquide de 15,4 m/s.....	91
Figure IV.2. Influence de la vitesse de sortie du liquide sur le diamètre médian des gouttes d'eau pulvérisées par deux buses mono-fluides à diamètres internes de 0,28 mm (\square) et de 0,66 mm (\blacksquare).....	92
Figure IV.3. Influence de la tension de surface sur le diamètre médian des gouttes (d_{50}) pour des liquides à différentes viscosités (1 mPa.s (\triangle), 25 mPa.s (\bullet), and 72 mPa.s (\blacktriangle)) pulvérisés par une buse mono-fluide (0,66 mm de diamètre interne) à une vitesse de sortie du liquide de 26,6 m.s ⁻¹	92
Figure IV.4. Influence de la viscosité du liquide sur le diamètre médian des gouttes (d_{50}) pour différentes tensions de surface (42 mN.m ⁻¹ (\triangle), 49 mN.m ⁻¹ (\blacktriangle), et 62.5 mN.m ⁻¹ (\bullet)) avec une buse mono-fluide (0,66 mm de diamètre interne) à vitesse de sortie du liquide de 26,6 m.s ⁻¹	93
Figure IV.5. Diamètre des gouttes pulvérisées : modèle adimensionnel vs mesures expérimentales.....	96
Figure IV.6. Evolution du diamètre médian (d_{50}) de la semoule de blé dur au cours du mouillage/malaxage en fonction de la teneur en eau du lit vrac ($w_{lit\ vrac}$).....	100
Figure IV.7. Impact de la teneur en eau moyenne ($w_{lit\ vrac}$) sur la distribution de taille de la semoule de blé dur après mouillage/malaxage.....	101
Figure IV.8. Impact de la teneur en eau moyenne ($w_{lit\ vrac}$) sur la fraction volumique solide du lit vrac ($\phi_{lit\ vrac}$) (\diamond).....	101

Figure IV. 9. Images au MEB des particules natives de la semoule de blé dur (A) et des structures formées par le procédé de mouillage/malaxage: nuclei (B, C), agglomérats (D, E), et morceaux de pâte (F, G).....	106
Figure IV. 10. Impact de la teneur en eau moyenne ($w_{lit\ vrac}$) sur la proportion massique des quatre fractions granulométriques ($\square < 0,310$ mm; $0,315$ mm $< \blacksquare < 0,63$ mm, $0,63$ mm $< \diamond < 2$ mm, 2 mm $< \blacklozenge$) des structures formées par le procédé de mouillage/malaxage de la semoule de blé dur.....	107
Figure IV. 11. Impact de la teneur en eau moyenne ($w_{lit\ vrac}$) sur la teneur en eau des différentes structures en fonction de leur taille ($0,315$ mm $< \blacksquare < 0,63$ mm, $0,63$ mm $< \diamond < 2$ mm, 2 mm $< \blacklozenge$).....	108
Figure IV.12. Evolution de la fraction volumique solide (ϕ_a) en fonction de la teneur en eau des structures ($w_{particule}$) formées ($0,63$ mm $< \diamond < 2$ mm, 2 mm $< \blacklozenge$) et modèle (ligne continue: —) selon l'Eq.IV.4.....	109
Figure IV.13. Evolution du degré de saturation en fonction de la teneur en eau : Résultats expérimentaux (\blacksquare) et Eq. IV.2 (ligne continue: —).....	114
Figure IV.14. Evolution de la fraction volumique solide des agglomérats en fonction du fractile (d_{40}): données expérimentales et modèle fractal (équation IV.4) pour d_{40} (A). Application du modèle de croissance fractale (équation IV.4) pour tous les fractiles granulométriques (B).....	116
Figure IV. 15. Evolution des paramètres du modèle fractal (A_i et Df) en fonction des fractiles granulométriques.....	117
Figure IV.16. Evolution du diamètre médian d_{50} en fonction de la teneur en eau moyenne : Modèle de croissance (Eq.IV.5) et données expérimentales.....	117
Figure IV.17. Variation in median diameter (a) and solid volume fraction (b) according to the binder content.....	128
Figure IV.18. (a) Variation in solid volume fraction of agglomerates wetted by dough juice, HPMC 0.6% and demineralized water according to their median diameter; (b) log– log depiction; (c) Variation in solid volume fraction of agglomerates wetted by dough juice according to d_{25} , d_{50} and d_{75} . All points are interpolated by the fractal model (Eq.IV.7).130	
Figure IV.19. Influence of binder characteristic speed (a) and drop size (b) on the fractal dimension.....	132
Figure IV.20. Influence of binder characteristic speed (a) and drop size (b) on nuclei median diameter.....	133
Figure IV.21. Influence of binder characteristic speed (a) and drop size (b) on nuclei solid volume fraction.....	134
Figure IV.22. Cumulative particle size curves of wheat semolina structures obtained for each experimental wettings w_i	141

Figure IV.23. Evolution of mass population balance according to water content $\overline{w_i}$	141
Figure IV.24. Evolution of agglomerates solid volume fractions according to water content $\overline{w_i}$	142
Figure IV.25. Evolution of agglomerates diameters according to water content $\overline{w_i}$	143
Figure IV.26. Evolution of agglomerates solid volume fractions according to their diameter d_{ij}	144
Figure IV.27. Standard deviation of agglomerates: a) Water content; b) solid volume fraction according to their diameter d_{ij}	146
Figure IV.28. Solid volume fraction standard deviation of agglomerates according to their water content standard deviation.....	148
Figure IV.29. Sketch of association law inducing fractal growth.....	148
Figure IV.30. Batch fluidized bed granulator (Uni-Glatt).....	153
Figure IV.31. Evolution of the bed temperature T_b and sprayed water weight W during an agglomeration trial.....	155
Figure IV.32. Particle size distributions of skim (a) and whole (b) milk samples taken during trials without spraying water.	155
Figure IV.33. Evolution of the mass median diameter (a) and water content (b) for the three agglomeration trials 1, 1a and 1b.....	157
Figure IV.34. Evolution of the mass median diameter d_{50} (a) and relative water content increase $((W-W_0)/W_0)$ (b) during agglomeration.....	159
Figure IV.35. Evolution of the median diameter increase $(d_{50} - d_{50}^0)$ of the samples with time.....	160
Figure IV.36. Evolution of the particle size distribution (a); of the mass fraction in each size class (b) and of the mass fraction of the three populations (c) with time during agglomeration trials.....	161
Figure IV.37. Initial particles, intermediate and final agglomerate (optical microscope) for skim (trial 1) and whole (trial 5) milk particles agglomeration.....	162
Figure IV.38. Evolution of the median diameter increase according to the ratio between the weight of sprayed water and the weight of particles.....	164
Figure IV.39. Two-stage growth mechanism in wet agglomeration.....	164
Figure V.1. Illustration d'un diagramme des régimes d'agglomération.....	170

I. INTRODUCTION GENERALE

I. INTRODUCTION GENERALE

Le traitement de la matière en grain mobilise près de 10% des moyens énergétiques mis en œuvre sur la planète. Cette classe de matériaux occupe le deuxième rang, immédiatement après l'eau, dans l'échelle des priorités pour l'activité humaine. On comprend ainsi que le moindre progrès réalisé dans la physique des matériaux granulaires et dans le génie des procédés mettant en œuvre ces solides divisés suscite des enjeux économiques considérables. Ces matériaux sont présents aussi bien dans la nature (sable et terres) que dans l'industrie, sous des formes, des tailles, et des propriétés mécaniques et chimiques extrêmement variées : des grains (riz, blé, café) en agroalimentaire, aux granulés (pilules, sphéroïdes médicamenteux, poudres granulées) dans l'industrie pharmaceutique par exemple. Dans l'industrie agro-alimentaire, secteur d'activité sur lequel sont centrés ces travaux de thèse, les poudres sont utilisées en tant que produits intermédiaires (farine, semoule, colorants, arômes, etc.) qui vont entrer dans la fabrication d'aliments mais sont aussi des produits finis consommés en l'état ou, le plus souvent, après réhydratation (poudre de lait, graine de couscous, chocolat en poudre, café en poudre, etc...).

Dans l'industrie céréalière, la fabrication de la graine de couscous à partir de la semoule de blé dur s'appuie sur les mécanismes et les technologies de l'agglomération humide. Impliquant une succession d'opérations unitaires, que sont les étapes de mouillage, mélange, cuisson, roulage, séchage et tamisage, le procédé d'agglomération de la graine de couscous est encore aujourd'hui considéré comme un art (bien maîtrisé à l'échelle domestique) plutôt que comme une science comme en témoigne le degré d'empirisme avec lequel il est conduit au niveau industriel. Le manque de maîtrise de cette opération est à l'origine d'un flux de recyclage important dans le circuit de fabrication du couscous (jusqu'à 60%).

L'agglomération de poudres par voie humide consiste à coupler une opération unitaire d'agitation d'un lit de particules solides à une opération unitaire d'apport d'eau ou d'un liant, pour former des structures granulaires de taille supérieure, afin de modifier les propriétés d'usage de la poudre (écoulement, réhydratation, masse volumique). Il existe, au niveau industriel, une grande diversité d'appareillage (configuration de cuve, mode d'agitation) et de mode d'apport d'eau (pulvérisation, écoulement...) permettant de réaliser cette opération. La

littérature scientifique est très riche en études portant sur l'influence des paramètres technologiques (appareillage et conditions opératoires) et de formulation (nature des matières premières et du liquide ajouté). Elles ont permis le développement d'outil analytique, qui, associé aux paramètres opératoires permettent d'identifier des régimes de mouillage (contrôlés par la taille de la goutte, par immersion...) et des mécanismes de croissance. Les descriptions les plus récentes proposent ainsi un mécanisme d'agglomération en trois étapes : mouillage et nucléation, consolidation et croissance, rupture et attrition. Ces points seront développés dans la partie bibliographique mais il faut cependant noter ici que la majeure partie de ces travaux a été réalisée dans des mélangeurs à fort taux de cisaillement.

A ces travaux majoritairement conduits sur le type de mélangeur s'ajoute, par ailleurs, une approche récente basée sur la mise en œuvre d'un diagramme d'état des milieux granulaires, le « diagramme hydro-textural ». Cette approche est issue de travaux effectués dans des mélangeurs à faible taux de cisaillement. Elle consiste à caractériser les états des agglomérats au cours de leur élaboration à partir de quatre grandeurs : la teneur en eau et la taille des structures agglomérées, auxquelles s'ajoutent les compacités des agglomérats et du lit de poudre ainsi que les degrés de saturation respectifs. L'étude couplée de l'évolution de la texture et de la taille des éléments formés a ainsi permis de mettre en évidence un processus de croissance des agglomérats de type fractal. Cependant, le type de mélangeur utilisé (mélangeur à faible taux de cisaillement) nécessite un allongement des temps d'opération afin d'assurer une bonne répartition du liquide de mouillage et de maximiser les rencontres entre les structures agglomérées. Ces durées d'opération, qui nécessitent un allongement du temps de contact entre le liquide et le solide, peuvent induire des phénomènes cinétiques de dissolution de certains éléments, de gonflement après hydratation...qui pourraient être négligés lors d'opération de plus courte durée. Il faut donc, dans ce cadre, prendre en compte la potentielle réactivité chimique du solide vis-à-vis du liquide de mouillage utilisé. Ceci est prépondérant dans le cadre de la transformation de poudres alimentaires qui se caractérisent par une forte réactivité au contact de l'eau (liant majoritairement utilisé dans l'industrie agroalimentaire). Cette réactivité intègre les caractéristiques intrinsèques des solides et des liquides mis en contact et peut être plus ou moins révélée par les contraintes mécaniques et thermiques et les durées associées aux procédés. Il est donc difficile de la généraliser à toutes les filières alimentaires. C'est sans doute pour cette raison qu'elle n'a pas été encore intégrée explicitement comme levier de maîtrise des filières d'élaboration des produits alimentaires.

Les travaux de thèse qui ont été conduits ont eu pour objectifs principaux d'approfondir les points suivants :

- Identifier les principaux mécanismes d'agglomérations en mélangeur à faible taux de cisaillement et en lit d'air fluidisé respectivement sur des poudres de blé dur et sur des poudres de lait.
- Définir l'influence de la réactivité de surface de ces poudres alimentaires sur les mécanismes d'agglomération préalablement mis en évidence.

Ce travail de recherche a débuté en Janvier 2010 dans le cadre du programme Réactive Powder (ANR ALIA 2008), qui s'attache à comprendre la dynamique de génération des contacts cohésifs entre les particules des poudres alimentaires humidifiées. Ce programme de recherche est coordonné par l'équipe de l'UMR IATE (Ingénierie des Agropolymères et Technologies Emergentes) basée à Montpellier et implique plusieurs partenaires académiques français : UMR GENIAL (Massy), Unité LiBIO (Nancy), UMR STLO (Rennes), et UMR RAPSODEE (Albi). Afin de mieux appréhender le procédé d'agglomération, qui dépend de paramètres opératoires, liés aux réglages des équipements, et de paramètres de formulation liés à la nature des produits, une approche multi-échelles a été conduite : (i) à l'échelle de la particule afin d'en déterminer les caractéristiques et la réactivité de surface ainsi que leurs contributions à l'agglomération (action 1), (ii) à l'échelle des mécanismes afin de comprendre les dynamiques de structuration des agglomérats (action 2), (iii) à l'échelle des procédés (action 3) et enfin, (iv) un travail d'intégration des connaissances acquises aux différentes échelles (action 4). Le travail présenté ici correspond à la réalisation de l'action 2 du programme ANR Réactive Powder.

Le manuscrit de thèse est structuré en trois chapitres.

- **Le premier chapitre** est une étude bibliographique établissant l'état de l'art sur l'agglomération par voie humide. Le bilan de cette étude permet de dégager quelques pistes de recherche qui constituent la trame des travaux reportés dans ce manuscrit.
- **Le deuxième chapitre** est consacré à la présentation des matières premières et des méthodes utilisées pour les deux procédés d'agglomération humide étudiés et pour la

caractérisation analytiques des agglomérats formés. A noter que des parties « Matériels et méthodes » spécifiques, sont également présentées dans le texte de chacun des articles constituant le chapitre « Résultats et discussions ».

- **Le troisième chapitre** est, en effet, dédié aux résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse, et est présenté sous un format reprenant les articles publiés ou soumis. Après une rapide étude sur la maîtrise de la taille des gouttes pulvérisées, le modèle de croissance fractal est confirmé dans le cadre de l'agglomération de la semoule de blé dur. Est ensuite analysée l'influence des propriétés physico-chimiques des liquides de mouillage sur les paramètres du modèle de croissance fractal préalablement présenté. Vient alors une étude qui cherche à identifier et décrire de façon plus précise les mécanismes d'association des structures agglomérées entre elles au travers de l'analyse de la disparité des teneurs en eau et des textures, ainsi que de leur évolution, durant le procédé de mouillage malaxage. L'étude de l'agglomération des poudres de lait en lit d'air fluidisé clôt ce chapitre. Elle vise à mettre en évidence la contribution des paramètres procédé et produits sur la croissance des agglomérats dans un équipement différent, avec une poudre de réactivité différente, en établissant des corrélations avec les mécanismes observés en malaxeur avec la semoule de blé dur.

II.ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1. L'agglomération par voie humide

L'agglomération, ou encore la granulation, est définie comme étant un procédé d'augmentation de la taille moyenne de la distribution des particules et au cours duquel ces particules vont être associées pour former des agglomérats de taille supérieure, dans lesquels la particule initiale originale peut encore être identifiée (Benali *et al.*, 2009 ; Hapgood et Khanmohammadi, 2009). Les techniques d'agglomération peuvent être classées en deux grandes catégories selon que le procédé est réalisé à sec (par technologie de pressage, d'extrusion, *etc.*) ou par voie humide, en présence d'un liant de granulation (Litster et Ennis, 2004).

Dans le cas de l'agglomération par voie humide, cette opération est réalisée par le mouillage avec un liant et le malaxage des particules solides dans une cuve mobile, ou un lit d'air fluidisé, ou un mélangeur à haut cisaillement ou d'autres appareillages similaires. Quelle que soit la technologie utilisée, le liant de granulation va être dispersé par contact et transfert dans un champ de cisaillement créé mécaniquement (Hapgood, 2000).

Le liant va ainsi contribuer à associer les particules entre elles par la combinaison de forces capillaires et visqueuses jusqu'à ce qu'un lien permanent soit formé au cours du séchage du produit par cimentation ou encore par gélatinisation, ou par une réaction chimique avec le substrat solide (Iveson *et al.*, 2001 ; Chouk *et al.*, 2009).

L'agglomération est une opération unitaire clé dans les divers secteurs industriels (pharmaceutique, chimique, alimentaire, génie civil, *etc.*). Elle contribue ainsi à la production de produits agglomérés à forte valeur ajoutée, qui doivent répondre aux besoins du consommateur par leurs nouvelles propriétés fonctionnelles et d'usage.

II.1.1. Intérêt du procédé d'agglomération

La prépondérance de l'agglomération dans de nombreux secteurs industriels a renforcé l'intérêt d'une meilleure maîtrise de ce procédé. Ainsi, sa maîtrise représente un enjeu technologique majeur en raison de son fort impact sur la qualité des produits agglomérés :

- l'amélioration des propriétés d'écoulement des poudres,
- la réduction des poussières : réduction des pertes, des risques d'explosion et des risques d'atteinte des personnels par inhalation de fines particules,
- l'amélioration de la qualité du mélange (lorsque plusieurs poudres sont agglomérées ensemble) par l'atténuation des risques de ségrégation de ses composants (Boerefijn *et al.*, 2009 ; Rajniak, 2009 ; Iveson *et al.*, 2001),
- L'amélioration des propriétés d'instantanéité de la poudre.

Outre l'enjeu technologique, la maîtrise de l'agglomération présente également un enjeu économique puisque tous les secteurs pourvoyeurs de matière agglomérée sont extrêmement concurrentiels (les industries minérales, agro-alimentaires, pharmaceutiques, chimiques et les industries phyto-sanitaires où 60% des matières premières manipulées sont sous forme de particules (Ennis, 1997)).

Malgré sa large utilisation, son importance économique et les cinquante ans de recherche qui lui ont déjà été consacrés, il est parfois dit de la granulation qu'elle est en pratique plus un art qu'une science. En revanche, de nombreuses études ont cherché à décrire ce procédé, d'abord, de façon qualitative avant de proposer des modèles pour l'optimiser. La plupart de ces études ont été réalisées sur l'agglomération en mélangeur à fort taux de cisaillement.

II.1.2. Théorie de l'agglomération par voie humide

II.1.2.1. Description des différentes phases de l'agglomération en régime collisionnel

Le phénomène d'agglomération a initialement été décrit comme étant la composition de différents mécanismes pouvant se succéder, entrer en compétition, ou être concomitants (Figure II.1) (Iveson *et al.*, 2011). Dans cette description, les mécanismes peuvent être considérés comme une alternance de phénomènes de coalescence et de rupture dont le résultat dépend de la taille des agglomérats et de la disponibilité en liquide à leur surface. Cinq phases d'agglomération ont été décrites dans cette première approche (Sastry et Fuerstenau, 1973) :

- (1) La nucléation qui résulte du rassemblement de particules élémentaires humides par attraction capillaire pour former des premières structures : les « nuclei ».
- (2) Le recouvrement en surface par effet boule de neige : les agglomérats déjà formés jouent le rôle d'amorces sur lesquelles sont collectées les particules élémentaires mouillées ou les

nuclei. Ce mécanisme produit une augmentation continue de la taille des grains, une diminution du nombre de particules fines sans augmentation du nombre de grains.

(3) La coalescence qui conduit à la formation de structures de taille importante.

(4) Le transfert par abrasion lors d'un choc ou d'une collision sans aboutir à la cassure du grain.

(5) Le transfert par fragmentation-enrobage au cours duquel il y a formation de fragments redistribués sur d'autres grains.

Cette description amène à considérer les conditions d'agitation de la poudre comme l'élément déterminant dans la constitution des grains. Selon les conditions d'agitation et de mélange, les grains devraient posséder des tailles et structures différentes. Toutefois, cette description s'est révélée insuffisante pour la maîtrise du procédé d'agglomération (Ennis et Litster, 1997) du fait du rôle insuffisant accordé au liquide et à sa distribution au sein du milieu granulaire, alors que ce sont les interactions physico-chimiques qui sont à l'origine de la formation des granulés (Saleh et Guigon, 2009).

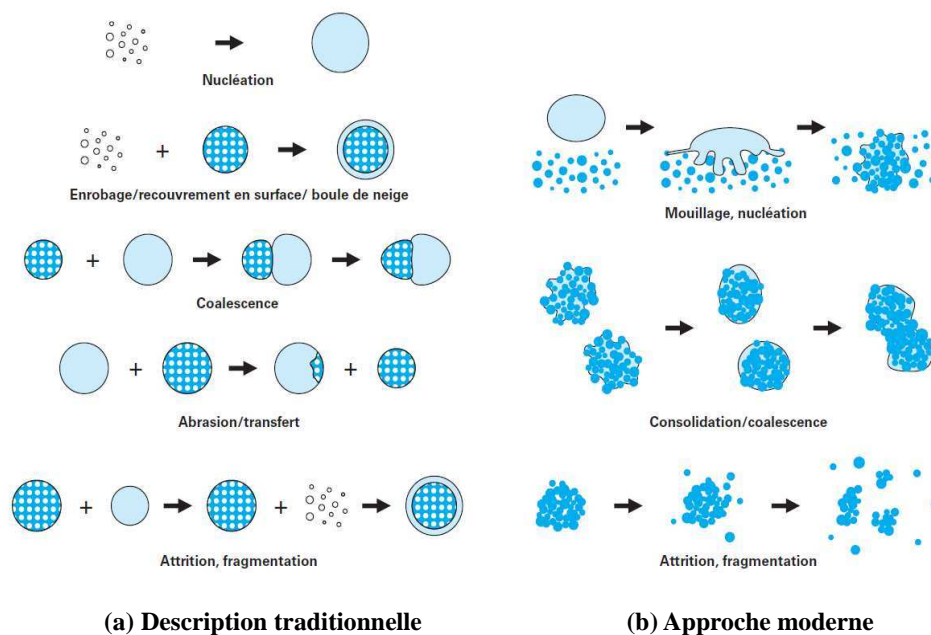


Figure II.1. Le procédé d'agglomération : (a) description traditionnelle, (b) approche moderne d'après Saleh et Guignon (2009) (adapté de Iveson *et al.*, 2001).

Néanmoins, une approche « moderne » du procédé d'agglomération a été mise en place pour simplifier le phénomène et le réduire à une succession de trois mécanismes distincts qui sont (Figure II.1) (Tardos *et al.*, 1997; Mort et Tardos, 1999 ; Iveson *et al.*, 2001) :

- le **mouillage** et la **nucléation** durant lesquels le liquide rentre en contact avec la poudre sèche et est distribué dans le lit. C'est lors de cette étape qu'apparaissent les premières structures agrégées issues de la rencontre entre le liquide et la poudre : les **nuclei**,
- la **consolidation** et la **croissance** au cours desquelles les collisions entre deux agglomérats, entre les agglomérats et la poudre sèche ou entre les agglomérats et les parois de l'équipement entraînent leur compaction et leur croissance,
- la **rupture** et l'**usure** au cours desquelles les agglomérats mouillés ou secs se rompent sous l'effet des impacts.

Soulignons ici le fait que toutes les études expérimentales qui portent sur l'agglomération humide et qui ont donné lieu à la théorie actuelle (Iveson *et al.*, 2001), ont été réalisées dans des conditions de fort taux de cisaillement. Dans ces conditions, le régime d'écoulement des particules dans le bol du malaxeur est de type collisionnel. Les caractéristiques liées aux impacts interparticulaires jouent un rôle important, et le malaxeur se doit de promouvoir des chocs entre particules. En effet, la forte probabilité de collision des particules humidifiées est la clé d'une agglomération réussie. Dans des conditions plus douces, à plus faible taux de cisaillement, le régime d'écoulement peut être qualifié de frictionnel et les degrés de liberté des particules étant moins élevés, l'emploi de la probabilité de rencontre pour décrire les phénomènes, perd de sa pertinence car les particules restent dans un voisinage très proche lorsqu'elles se trouvent dans la zone de mouillage.

II.1.2.2. Maîtrise des conditions opératoires dans la phase de nucléation

L'opération de mouillage consiste à apporter le liquide au contact de la poudre sèche et à le distribuer de façon homogène au sein de cette poudre. Le liquide et la poudre vont entrer pour la première fois en contact pour former les **nuclei** initiaux dans la zone de nucléation. Ces **nuclei** sont formés par l'association des particules natives (initiales) de la poudre.

Dans cette zone, deux étapes sont importantes : la formation des **nuclei**, qui est fonction de paramètres thermodynamiques et cinétiques, et la dispersion du liant qui est fonction des variables du procédé (Scott *et al.*, 2000).

Bien que la nucléation soit une étape cruciale dans l'agglomération, la connaissance de ces paramètres est encore limitée.

- **Paramètres thermodynamiques et cinétiques de nucléation**

La phase de nucléation dépend des paramètres thermodynamiques relatifs à la mouillabilité tels que : l'angle de contact solide-liquide et le coefficient d'étalement solide-liquide. L'agglomération est favorisée lorsque le liant est susceptible de mouiller le solide à savoir lorsque l'angle de contact formé entre les deux phases est compris entre 0° et 90° .

La formation des nuclei est également dépendante des aspects cinétiques du mouillage et de l'établissement de ponts capillaires. Dans le cas où le mouillage est thermodynamiquement possible, le liquide n'a souvent, en pratique, pas assez de temps pour atteindre son état d'équilibre. Il est admis en première approximation, que la pénétration du liant dans le lit de poudre est analogue à la pénétration d'une goutte dans un milieu poreux. Cette approche permet d'utiliser l'équation de Washburn ($h^2 = (r\sigma/2\eta).t$; r est le rayon du tube, σ est la tension superficielle du liquide et η est la viscosité dynamique du liquide) qui décrit la vitesse stationnaire de l'écoulement d'un fluide dans un tube induit par la pression capillaire, freiné par les dissipations visqueuses et pour lequel l'inertie est négligée (Denesuk *et al.*, 1993).

On distingue généralement deux mécanismes de nucléation selon la taille des gouttes relativement à la taille des grains : le mécanisme de distribution (taille des gouttes inférieure à la taille des particules) et le mécanisme d'immersion (taille des gouttes supérieure à la taille des particules) (Figure II.2). De par la disparité des tailles des populations de gouttes et de grains, ces deux mécanismes peuvent intervenir simultanément lorsque la taille des gouttes est voisine de celle des particules (Scott *et al.*, 2000).

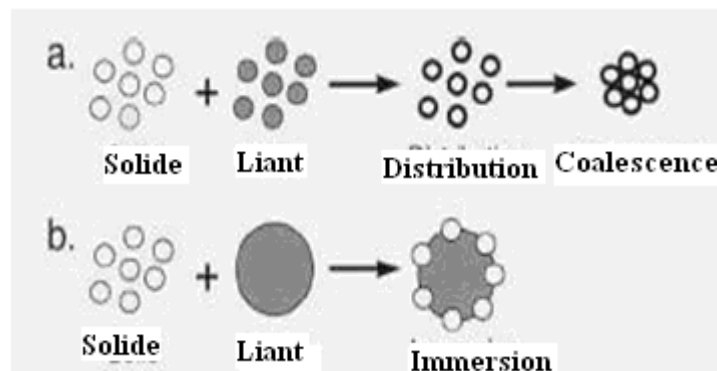


Figure II.2. Différents mécanismes de nucléation : (a) mécanisme de distribution, (b) mécanisme d'immersion (Iveson *et al.*, 2001).

II.1.2.3. Maîtrise des étapes de consolidation et de croissance

Au cours de cette phase, l'agglomération dépend étroitement des caractéristiques mécaniques du mélangeur utilisé (Ax *et al.*, 2008).

- **Consolidation des agglomérats**

Une notion importante intervient à ce niveau, la porosité des agglomérats qu'il est nécessaire d'optimiser pour obtenir les propriétés d'usage souhaitées. Elle est également importante dans les mécanismes de croissance.

En effet, lors d'impacts, la porosité des agglomérats va décroître entraînant une diminution de leur taille (lors d'impacts non efficaces en termes d'agglomération) et l'éjection d'air emprisonné ou de liquide à leur surface. Cette étape du processus d'agglomération, intervenant immédiatement après le mouillage, est nommée « phase d'induction » (Figure II.3) (Iveson et Litster, 1998 ; Saleh et Guignon 2009).

La consolidation a un effet complexe sur les propriétés mécaniques des agglomérats : d'une part elle va s'accompagner d'une diminution des possibilités de déformation (en terme de réduction volumique) lors de la rencontre ultérieure de deux agglomérats, réduisant ainsi l'aptitude à la coalescence, mais elle va aussi entraîner une augmentation de la saturation des pores, ce qui accentue la plasticité des agglomérats et la disponibilité en liquide à leur surface (Holm *et al.*, 1985).

Par ailleurs, le rapprochement des particules natives provoqué par la consolidation de l'agglomérat va induire l'augmentation de sa résistance (Bika *et al.*, 2001). Cette dernière est la résultante de l'expression de trois principaux types de forces interdépendantes : les forces capillaires (statique), les forces visqueuses dont l'action se manifeste en dynamique et les forces frictionnelles au niveau des points de contact inter-particulaires et maintenus sous l'effet des ponts capillaires.

Ces forces ne se manifestent pas forcément toutes au sein d'un agglomérat puisque leur magnitude est dépendante de la taille des particules (Iveson *et al.*, 1998).

- **Croissance des agglomérats**

La croissance des agglomérats dépend de leur déformabilité et de la disponibilité en liquide à leur surface. On identifie, expérimentalement, deux principaux phénomènes qui contribuent différemment à la croissance des agglomérats :

- le **layering** qui consiste en l'adhésion de particules ou de petits agglomérats à la surface d'un agglomérat de plus grande taille. Il s'agit d'un mode de croissance par la périphérie, qui est comparable à du pelliculage, où les petites particules natives enrobent les nuclei et les agglomérats.
- la **coalescence** au cours de laquelle ce sont deux entités du même ordre de taille qui vont entrer en contact et fusionner plus ou moins fortement en fonction de leur plasticité (Wauters *et al.*, 2002).

Selon Iveson et Litster (1998), deux grands types de croissance peuvent être observés dans les malaxeurs à fort taux de cisaillement en fonction de la saturation maximale des pores (S_{max}) en liquide liant (Eq.II.1) et du nombre de Stokes (St_{def}) qui représente l'étendue de la déformation des agglomérats au cours de l'impact (Eq.II.2): les systèmes à croissance continue où la taille de l'agglomérat augmente linéairement avec le temps et les systèmes à croissance après induction où il existe une période durant laquelle la croissance ne se manifeste que faiblement (Figure II.3).

$$S_{max} = \frac{w\rho_s^*(1-\varepsilon_{min})}{\rho_l^*\varepsilon_{min}} \quad (\text{Eq.II.1})$$

$$St_{def} = \frac{\rho_g U_c^2}{2Y_g} \quad (\text{Eq.II.2})$$

avec w est la teneur massique en liquide, ρ_s^* et ρ_l^* sont respectivement les masses volumiques du solide et du liquide, ε_{min} est la porosité minimale des agglomérats pour des conditions opératoires données.

Dans l'équation II.2, le nombre de Stokes lié à la déformation, St_{def} , est le rapport entre l'énergie cinétique due à l'impact et l'énergie absorbée par l'agglomérat suite à sa déformation plastique. U_c est la vitesse des collisions au sein du mélangeur-granulateur, ρ_g est la densité des agglomérats et Y_g est le seuil de contrainte dynamique. Ces deux dernières grandeurs sont mesurées lorsque l'agglomérat atteint sa porosité minimale ε_{min} .

La croissance continue intervient pour les systèmes constitués d'agglomérats fragiles ou déformables élaborés à partir de particules de grande taille, dont la répartition granulométrique est étroite, et en présence d'un liant peu visqueux. Les systèmes présentant une croissance après induction sont en revanche constitués d'agglomérats résistants élaborés à partir de particules initiales fines dont la répartition granulométrique est large et qui sont

agglomérées en présence d'un liant visqueux. La déformation de ces agglomérats n'est pas assez importante pour qu'ils puissent coalescer en l'absence de liquide à leur surface. Ainsi, après la formation du nucleus, il persiste un délai au cours duquel une faible croissance aura lieu et où les nuclei vont se consolider. Si celle-ci est suffisante pour permettre l'éjection de liant en surface, et si la répartition en liant est homogène, ils vont commencer à croître de manière importante jusqu'à ce qu'une taille critique soit atteinte et qu'une distribution monomodale soit obtenue (Tu *et al.*, 2007).

- **Phase de rupture et usure**

Cette phase intervient parallèlement aux autres étapes décrites précédemment.

Elle est importante dans la mesure où elle permet au liquide de se redistribuer entre les différentes classes de taille d'agglomérats (Knight, 2004). Elle peut également influencer ou contrôler la distribution granulométrique finale (Reynolds *et al.*, 2005), la taille maximale des agglomérats (Watano *et al.*, 1995 ; Knight, 2004) ainsi que leur résistance (Van der Dries *et al.*, 2003).

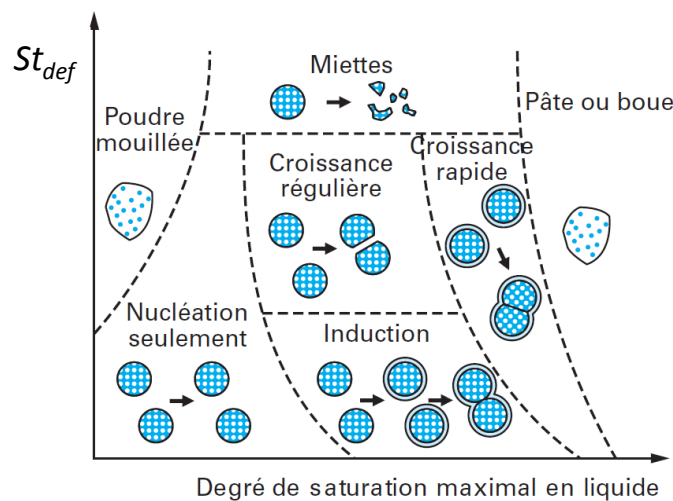
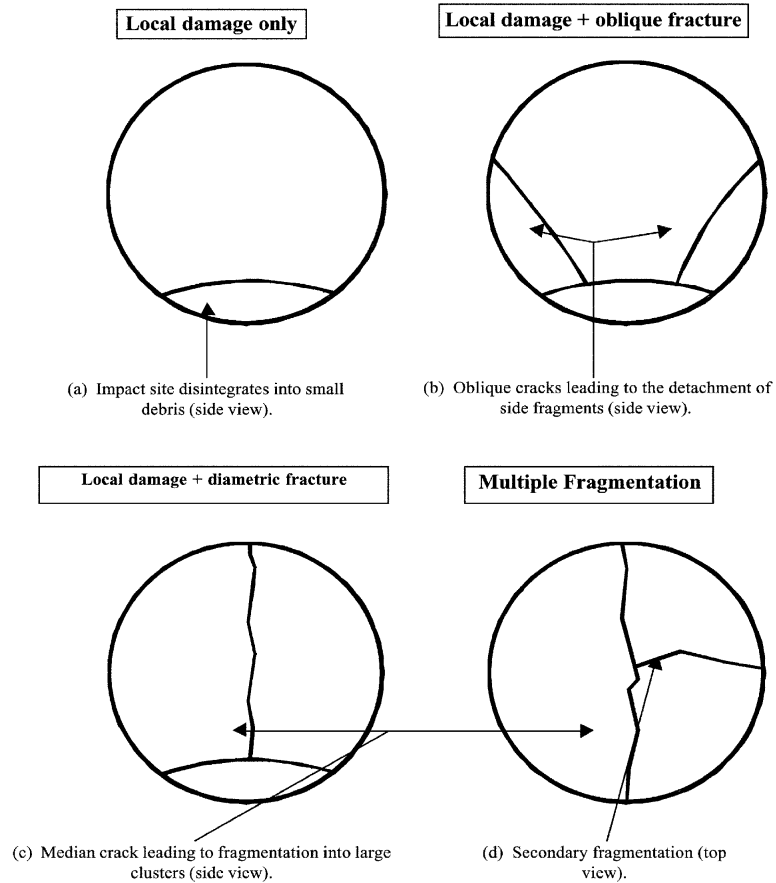
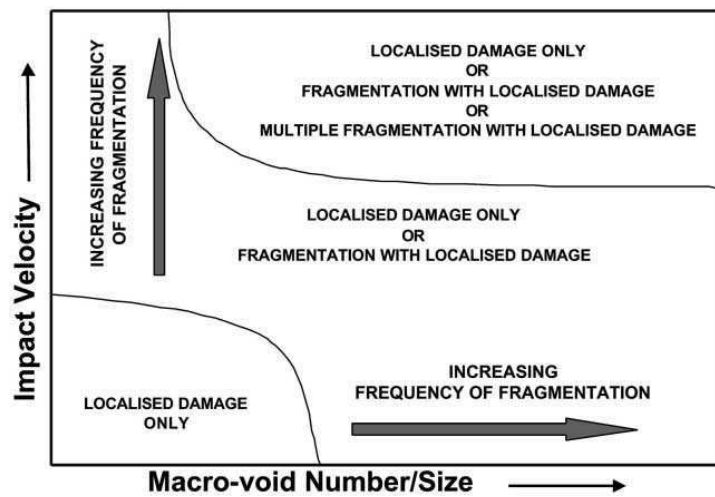


Figure II.3. Carte des régimes d'agglomération (d'après Saleh et Guigon, 2009 adapté de Iveson et Litster, 1998).

Une description simple du phénomène de rupture a été proposée par Subero et Ghadiri (2001). Elle fait la distinction entre deux types de rupture : celle qui entraîne une désintégration localisée (pour les faibles vitesses d'impacts) et celle qui génère une fragmentation avec désintégration locale et extension de la rupture à une plus large zone (pour les vitesses d'impact plus élevées) (Figure II.4).



-A-



-B-

Figure II.4. A) Schéma d'exemples de rupture des agglomérats ; B) Carte des régimes de rupture des agglomérats (d'après Subero et Ghadiri, 2001).

II.1.2.4. Optimisation de l'agglomération

- Maîtrise des conditions opératoires dans la phase de nucléation

Les nuclei initiaux sont formés dès le contact du liquide pulvérisé avec le milieu solide dans la zone de mouillage (Figure II.4b). Cette zone est appelée aussi la zone de nucléation. Ces paramètres nécessitent d'être décrits d'une manière précise dans un contexte où il est difficile de reproduire les essais dans le cadre d'un changement d'équipement ou d'un transfert d'échelle. Tardos *et al.* (1997) et Watano *et al.* (1997), ont été les premiers à standardiser la description de cette zone en comparant le débit de distribution du liant à la taille de la zone de nucléation et au flux de poudre la traversant. L'augmentation de ces deux derniers paramètres entraîne une meilleure homogénéité de la taille des agglomérats et améliore l'homogénéité de répartition du liant au sein du milieu. Lister *et al.* (2001) ont, pour leur part, mis au point une grandeur adimensionnelle afin de maîtriser au mieux les conditions opératoires relatives à la zone de mouillage (Figure II.5b). Il s'agit du flux d'atomisation adimensionné dont l'expression est la suivante :

$$\psi_a = \frac{3\dot{V}}{2A\dot{d}_a} \quad (\text{Eq.II.3})$$

Où \dot{V} est le débit volumique ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) assuré par la buse de pulvérisation, \dot{A} est le flux de poudre traversant la zone de mouillage ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et d_a est la taille moyenne (m) des gouttes produites par la buse.

ψ_a est un outil permettant d'évaluer à la fois la qualité de la distribution du liquide juste après le mouillage (Knight, 2004) et le type du mécanisme de nucléation.

Par ailleurs, en fonction du temps de pénétration de la goutte (t_p) et des caractéristiques de la zone de mouillage, trois mécanismes de nucléation vont pouvoir exister : un mécanisme de nucléation contrôlé par la goutte, un mécanisme de nucléation contrôlé par la dispersion mécanique et enfin un régime intermédiaire. Ces trois régimes sont représentés sur la carte du régime de nucléation (Figure II.5a) où figure en abscisse le flux d'atomisation adimensionné et en ordonnée le rapport entre t_p (temps de pénétration de la goutte) et le temps de circulation de la particule (t_c) (Hapgood *et al.*, 2003).

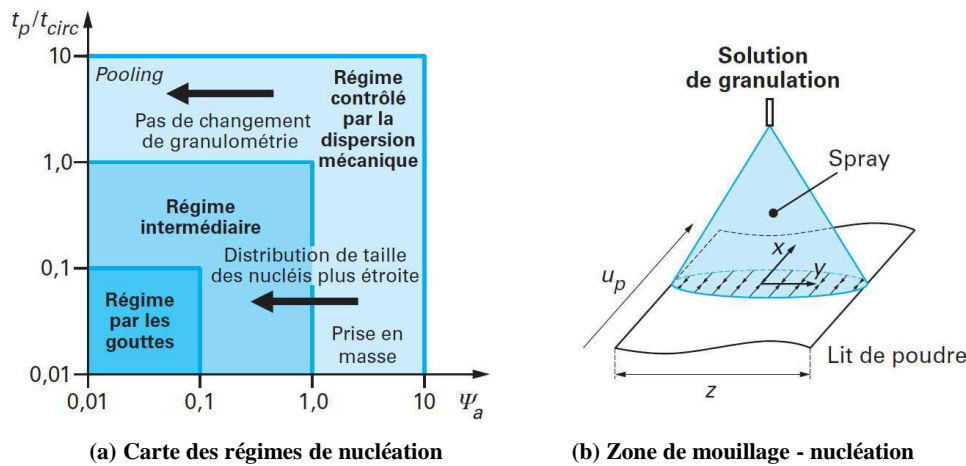


Figure II.5. (a) Carte de régime de nucléation d'après Hapgood *et al.* (2003), (b) Zones de mouillage et nucléation d'après Saleh et Guigon (2009).

Dans le régime contrôlé par la goutte, le liquide pénètre dans le réseau de pores généré par les particules de poudre presque instantanément et la distribution de taille des nuclei reflète celle des gouttes. Ces conditions sont réalisées lorsque le flux de poudre à travers la zone de nucléation est élevé (Ax *et al.*, 2008). Dans le régime intermédiaire, plus difficile à contrôler, la dynamique de pénétration de la goutte et les forces de cisaillement générant la dispersion ont une importance égale sur la nucléation. La relation entre la distribution de la taille des gouttes et la distribution de taille des nuclei va disparaître progressivement jusqu'au régime de dispersion mécanique (lorsque $\psi_a > 1$) où la nucléation et la dispersion du liant interviennent grâce à l'agitation (Hapgood *et al.*, 2003). La méthode choisie pour la distribution du liquide de mouillage n'a alors plus d'effets sur les propriétés des nuclei, caractérisés par une large distribution de taille. Les gouttes, même finement dispersées, ont tendance à coalescer avant d'avoir le temps de pénétrer dans les pores. Cette cartographie présente l'avantage de s'approcher d'une relation fonctionnelle faisant intervenir des variables opératoires directement ajustables (*e.g.* vitesse d'agitation, débit de liquide, angle de pulvérisation du liquide, *etc.*) (Smirani, 2008). Toutefois, de par le manque de données quantitatives, les limites précises entre les différents régimes sont actuellement inconnues.

Afin de pouvoir mieux contrôler la phase de nucléation, Wildeboer *et al.* (2007) ont proposé le développement d'un mélangeur-granulateur au sein duquel les phases de nucléation et de croissance sont physiquement séparées. La zone de nucléation est constituée d'une fine couche de poudre circulant, par convoyage, sous le jet d'un générateur de gouttes monodisperses. La modification de la vitesse de passage de la poudre sous le jet et des

caractéristiques de la buse rend possible l'optimisation de la phase de nucléation tant sur le plan de la productivité que sur le plan de la qualité des nuclei formés (taille et répartition granulométrique maîtrisée). Néanmoins, même dans ces conditions optimales, les nuclei formés sont souvent issus de plus d'une goutte à cause de leur coalescence lors de leur mise en contact avec la poudre.

- **Maîtrise des étapes de consolidation et de croissance**

Outre la maîtrise de la phase de nucléation, il est également nécessaire de maîtriser les phases de consolidation et de croissance.

Cette maîtrise passe par la proposition de différents modèles permettant le contrôle de chaque phase. Parmi ces modèles, il est possible de citer le modèle d'Ennis *et al.* (1991) concernant la coalescence d'agglomérats non déformables.

Ce modèle est valide lorsque les forces visqueuses sont plus fortes que les forces capillaires et que les impacts sont faibles. La coalescence va avoir lieu si l'énergie cinétique est entièrement consommée lors de l'impact soit par dissipations visqueuses au sein du fluide soit par pertes élastiques dans le solide. Ce modèle prévoit qu'il y aura coalescence quand le nombre de Stokes St (Eq. II.4) est inférieur à une valeur seuil St' donnée par la relation II.5 :

$$St = \frac{8\rho U_0 a}{9\mu} \quad (\text{Eq. II.4})$$

$$St' = (1 + \frac{1}{e}) \ln(\frac{h}{h_a}) \quad (\text{Eq. II.5})$$

Dans l'équation II.4, ρ , U_0 , a et μ représentent respectivement la densité des particules, la vitesse des collisions, le rayon des particules et la viscosité du liant.

Dans l'équation II.5, e , h , h_a et e représentent respectivement l'épaisseur de la couche de liquide, la hauteur caractéristique des aspérités de surface et le coefficient de restitution.

Selon la valeur prise par St et St' , trois régimes de croissance seront observés : lorsque $St \ll St'$, toutes les collisions conduisent à une coalescence quelle que soit la taille des agglomérats, il s'agit du régime *non-inertiel* ; lorsque $St \approx St'$ on se trouve dans le régime *inertiel* et l'aptitude à la coalescence va dépendre de la taille des agglomérats entrant en collision ; enfin quand $St \gg St'$ le système atteint le régime de dépôt, à ce stade, aucune

collision ne conduit à la coalescence. Ce modèle permet de prédire la taille maximale des agglomérats susceptibles de coalescer, il n'informe cependant pas sur la cinétique de consolidation qui va être fonction de la fréquence des collisions entre les agglomérats (Ennis *et al.*, 1991).

Les apports théoriques des différents travaux cités précédemment sont d'une grande importance pour la compréhension des phénomènes observés au cours de l'agglomération. Cependant, aucun des modèles proposés n'est utilisé industriellement pour contrôler le procédé d'agglomération du fait de la difficulté à définir certains des paramètres y figurant (Iveson *et al.*, 2001). L'agglomération fait encore l'objet de plusieurs études visant à mettre en place des modèles plus réalistes et conceptuellement plus simples à manipuler. Une nouvelle approche hydro-texturale a été alors développée pour décrire le processus d'agglomération.

II.1.2.5. Approche hydro-texturale de l'agglomération par voie humide

Le procédé d'agglomération humide par le mouillage et le malaxage d'un milieu granulaire induit des changements qui peuvent être qualitativement et quantitativement étudiés grâce au suivi des propriétés morpho-granulométriques (*i.e.* distribution de taille et forme) et hydro-texturales (*i.e.* teneur en eau et porosité) des structures présentes (particules natives, nuclei, agglomérats, morceaux de pâte) à deux échelles : à l'échelle d'une entité constitutive (*i.e.* les agglomérats) et à l'échelle du lit qu'elles constituent. Ruiz *et al.* (2005) ont développé une approche pour décrire les variations de taille, de compacité et de teneur en eau d'un milieu granulaire humide au cours de l'agglomération en mélangeur à faible cisaillement. Cette approche est basée sur la construction du diagramme hydro-textural, qui représente les variations de la fraction volumique solide du milieu granulaire (aux deux échelles identifiées) en fonction de la teneur en eau du milieu.

Les milieux granulaires humides sont des matériaux triphasiques constitués de trois phases associées : des particules solides, une phase liquide (*e.g.* eau), et une phase gazeuse (*e.g.* mélange d'air et de vapeur d'eau).

Les paramètres décrivant l'état macroscopique d'une poudre humide ont été définis par Ruiz *et al.* (2005). Les variables d'état classiques qui caractérisent les milieux granulaires humides sont utilisées sous les hypothèses restrictives suivantes :

(i) Les particules constituant la phase solide sont supposées parfaitement insolubles et ne peuvent pas former de réseau après mouillage, et sont considérées comme intrinsèquement indéformables au regard de la déformabilité de l'ensemble ;

(ii) La phase liquide est supposée incompressible et assimilée à l'eau pure ;

(iii) La phase gazeuse est en équilibre thermodynamique avec la phase liquide (la dissolution d'air et la vaporisation d'eau sont négligées).

Sous ces hypothèses, la variation de volume de l'ensemble est seulement due à la variation du volume des vides.

A température fixée, lorsque les densités réelles du liquide de mouillage ρ_h^* (Eq.II.6) et des particules solides ρ_s^* (Eq.II.7) sont connues et en négligeant la masse de la phase gazeuse ($m_g \ll m_s$ et m_h), trois grandeurs permettent de décrire entièrement les aspects extensifs du système. Ces trois grandeurs sont accessibles à la mesure : le volume représentatif du milieu granulaire (V), la masse d'eau (m_h) et la masse solide (m_s). Leur connaissance permet de déduire les variables usuellement utilisées en science des milieux poreux : la teneur en eau w (Eq.II.9), la fraction volumique solide ϕ (Eq.II.10), la porosité ε (Eq.II.11), l'indice des vides e (Eq.II.12) et le degré de saturation S (Eq.II.13).

$$\rho_h^* = \frac{m_h}{V_h} \quad (\text{Eq.II.6}) \quad \rho_s^* = \frac{m_s}{V_s} \quad (\text{Eq.II.7}) \quad d_s^* = \frac{\rho_s^*}{\rho_h^*} \quad (\text{Eq.II.8})$$

$$w = \frac{m_h}{m_s} \quad (\text{Eq.II.9})$$

$$\phi = \frac{V_s}{V} = \frac{m_s}{\rho_s^* V} \quad (\text{Eq.II.10})$$

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V} = \frac{V - V_s}{V} = 1 - \phi \quad (\text{Eq.II.11})$$

$$e = \frac{V_v}{V_s} = \frac{V - V_s}{V_s} = \frac{1 - \phi}{\phi} \quad (\text{Eq.II.12})$$

$$S = \frac{V_h}{V} = \frac{V_h}{V - V_s} \quad (\text{Eq.II.13})$$

Dans les équations II.6 à II.13, V_s , V_h et V_v représentent respectivement les volumes occupés par les phases solides, liquides et gazeuses et d_s^* est la densité du solide. A l'échelle d'un

volume élémentaire représentatif fixé V , deux grandeurs extensives (ou deux ratios de grandeurs extensives) sont nécessaires et suffisantes pour décrire l'évolution des caractéristiques macroscopiques du milieu (Ruiz *et al.*, 2005; Rondet, 2008). Le suivi des variables (ϕ, w) sur le diagramme hydro-textural permet alors de connaître l'influence du mouillage sur l'évolution de la fraction volumique du solide, et donc sur la compacité du milieu (Figure II.5). Ce diagramme est borné dans sa partie supérieure par la courbe de saturation, au-delà de laquelle le milieu n'a plus de réalité physique en tant que mélange. La courbe de saturation caractérise la teneur en eau pour laquelle un milieu de compacité donnée voit ses pores complètement remplis par la phase liquide (*i.e.* le solide est « saturé » par le liquide). Au-delà d'une valeur de saturation égale à 100%, une séparation des différentes phases a lieu. Une équation théorique (Eq.II.14) lie la fraction volumique solide, la teneur en eau et le degré de saturation. Cette relation est définie pour les milieux strictement humides ($0 < S \leq 1$). A saturation, w est égal à la teneur en eau w_{sat} et le degré de saturation est égal à 1, d'où l'expression de la courbe de saturation (Eq.II.15).

$$\phi(w, S) = \frac{V_s}{V} = \frac{V_s}{V_s + V_v} = \frac{1}{1 + d_s^* \frac{w}{S}} \quad (\text{Eq.II.14})$$

$$\phi_{sat}(w) = \phi(w, 1) = \frac{1}{1 + d_s^* w_{sat}} \quad (\text{Eq.II.15})$$

Pour un volume et une teneur en eau fixés, l'augmentation de la fraction volumique solide du milieu granulaire signifie que le milieu incorpore du solide et expulse du gaz (Figure II.6). Pour un volume fixé et une fraction volumique solide fixée, le degré de saturation S d'un milieu granulaire augmente avec l'augmentation de la teneur en eau : la phase gazeuse est expulsée du milieu granulaire.

L'évolution de l'état hydro-textural du milieu granulaire pendant l'agglomération humide est ainsi décrite par deux paramètres : la fraction volumique solide et la teneur en eau (Ruiz *et al.*, 2005). Le diagramme hydro-textural a été utilisé par Rondet (2008) pour décrire l'agglomération humide en mélangeur à faible taux de cisaillement pour des matériaux granulaires utilisés en galénique.

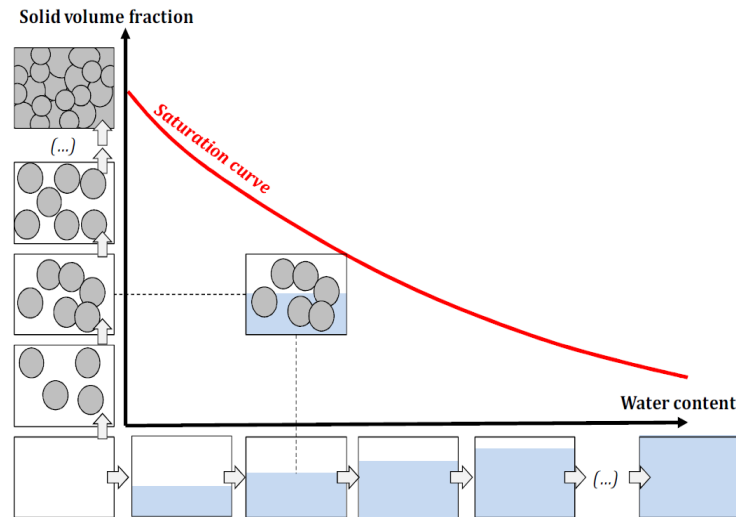


Figure II.6. Représentation schématique du diagramme hydro-textural utilisé pour décrire l'agglomération humide d'un milieu granulaire (adapté de Saad, 2011).

La démarche expérimentale des travaux présentés dans ce manuscrit s'appuiera sur cette approche hydro-texturale dans le cadre de l'étude des mécanismes d'agglomération des poudres alimentaires.

II.1.3. Procédés d'agglomération par voie humide

II.1.3.1. Agglomération en malaxeur

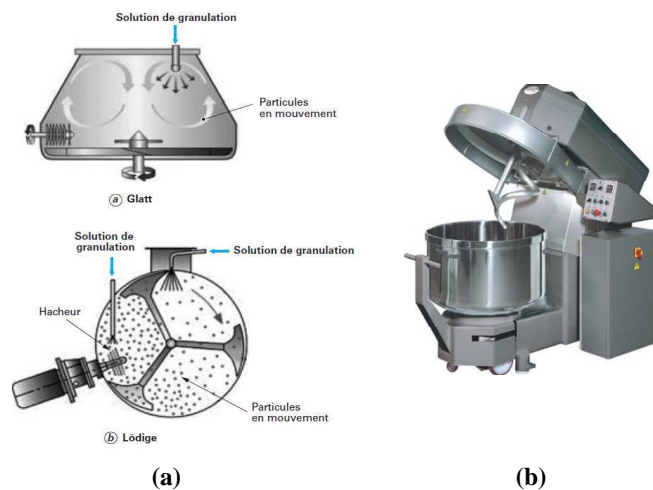
- **Principe**

Cette agglomération s'effectue au sein d'appareils appelés malaxeurs (ou mélangeurs). Ces malaxeurs présentent l'avantage de pouvoir opérer avec des poudres dont la distribution granulométrique est très large, et de permettre une bonne distribution des liants très visqueux (Knight *et al.*, 1998). Le malaxeur joue un double rôle : d'une part, il permet de bousculer l'ordre des constituants pour former des volumes unitaires contenant chacun une partie homothétique des entités présentes dans la cuve et, d'autre part, de les rapprocher afin de donner au matériau des propriétés homogènes.

Un malaxeur est constitué d'une cuve (fixe ou animée d'un mouvement de rotation autour de son axe principal) et d'un ensemble d'outils de brassage (pales pleines, ajourés ou en forme

de peigne). Les pales sont soit montées sur des bras tournant autour d'un axe, soit fixées directement sur la cuve du malaxeur animée d'un mouvement de rotation. Il existe des malaxeurs à fort ou faible cisaillement (Figure II.7). La différence entre ces deux types d'outils réside dans la vitesse de rotation des pales qui est très élevée ($>10 \text{ m.s}^{-1}$) pour le premier type de malaxeurs (Castel, 1996 ; Charonnat, 1999). Le mode de fonctionnement du malaxeur dépend de la position de l'axe principal de malaxage : verticale, horizontale ou inclinée (Charonnat, 1999).

Outre l'influence du procédé utilisé, nous allons montrer dans le paragraphe suivant que les mécanismes d'agglomération sont également dépendants des paramètres opératoires choisis et des caractéristiques des matières premières ainsi que des conditions de formulation.



- **Paramètres influents l'agglomération en mélangeur**

A l'échelle du procédé, deux principaux facteurs peuvent agir sur le phénomène d'agglomération : l'un est lié aux caractéristiques du mouillage et l'autre est lié à l'intensité d'agitation.

Paramètres opératoires associés au liquide de mouillage :

- **Mode d'apport du liant** : La mise en contact entre le liquide et la poudre peut s'effectuer soit par versement d'une nappe soit par pulvérisation de gouttes, suivant un mode de

répartition propre à la méthode employée. La méthode de distribution du liant impacte la taille des nuclei et le mode de croissance des agglomérats (Knight *et al.*, 1998). Ce point a fait l'objet d'une étude réalisée par Scott *et al.* (2000) dans laquelle les auteurs ont montré que, comparativement au procédé par pulvérisation, le procédé par versement génère de gros agglomérats relativement « poreux », dont la vitesse de croissance est rapide. Ce mode est également responsable d'une plus grande hétérogénéité de répartition du liant.

- **Taille des gouttes :** C'est un paramètre clé qui a fait l'objet de nombreuses études dans le cadre des procédés de granulation en malaxeur à fort taux de cisaillement, et pour lequel le liquide est distribué au moyen d'une buse de pulvérisation. La taille des gouttes a un impact sur leur temps de pénétration au sein du lit de poudre (Ax *et al.*, 2008), sur la répartition de liquide au sein du mélangeur pendant la phase de nucléation, sur la durée de la phase de consolidation (Gluba, 2003) et la cinétique de croissance des agglomérats (Seo *et al.*, 2002). Il a effectivement été montré (Waldie, 1991 ; Schaafsma *et al.*, 1998) qu'une goutte tendait à former un agglomérat dont le diamètre est corrélé à celui de la goutte par une loi puissance :

$$d_g = d_d^n \quad (\text{Eq.II.16})$$

où d_g est le diamètre de l'agglomérat, d_d est le diamètre de la goutte et n est une constante dépendant de la nature du liant et de celle de la poudre mouillée. L'augmentation de la taille des gouttes induit également un élargissement de la distribution de la taille des nuclei, ceci tout spécialement lorsque la nucléation s'effectue par le mécanisme d'immersion (Ceylan et Kelbaliyev, 2001 ; Abberger *et al.*, 2002 ; Vilhelmsen et Schaefer, 2005).

D'autres travaux d'Abberger *et al.* (2002) ont étudié l'influence du rapport entre la taille des gouttes et celle des particules natives sur la structure des agglomérats formés. Ces derniers présentent, dans le cas où le rapport est faible, une structure ouverte puisqu'ils sont formés par la coalescence de particules humides en surfaces (Figure II.8a). Par contre, les agglomérats sont plus denses lorsque le rapport est élevé (Figure II.8b) et présentent une structure intermédiaire quand le rapport tend vers 1 (Figure II.8c).

Ainsi, les nombreuses études réalisées sur l'influence de ce paramètre opératoire montrent bien l'enjeu de sa maîtrise pour l'amélioration du contrôle de l'agglomération.

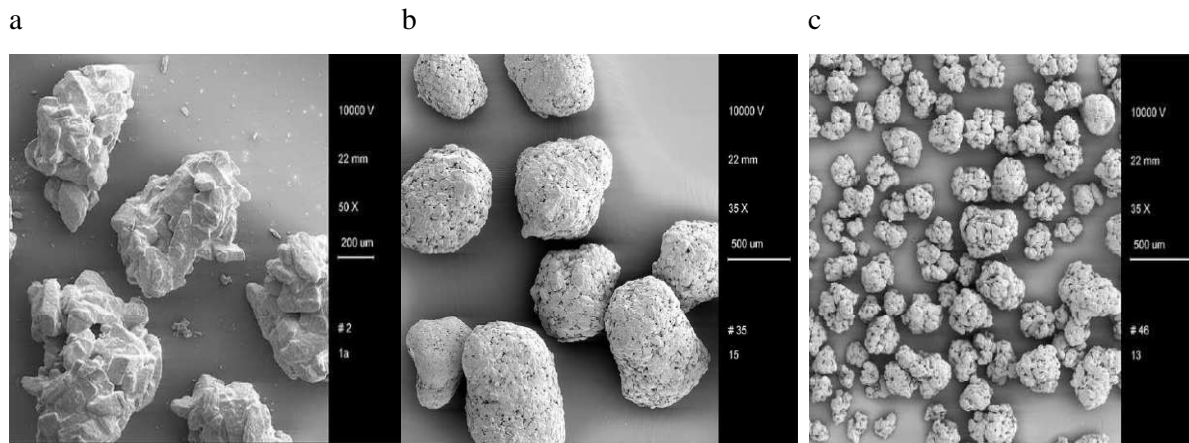


Figure II.8. Photographie MEB d'agglomérats formés avec des ratios taille des gouttes /taille des particules différents : a) ratio faible, b) ratio élevé, c) ratio voisin de 1 d'après Abberger *et al.* (2002).

-Débit du liant et position de la buse : plus le débit d'apport d'eau augmente et plus la vitesse de croissance des agglomérats est élevée (Schaafsma *et al.*, 1999). En ce qui concerne la position de la buse relativement à la surface du lit de grains, plus elle est haute et plus la surface mouillée est grande (si le jet est conique). Ceci réduit la tendance des gouttes à coalescer et par conséquent entraîne la réduction de la taille et de la distribution des nuclei formés.

Intensité d'agitation :

La force de cisaillement exercée au sein du malaxeur va avoir une influence sur la structure interne (porosité) mais aussi sur la forme de l'agglomérat. Son augmentation va faciliter la dispersion du liant en augmentant le flux de poudre au travers de la zone de nucléation. Ceci

entraîne une diminution de la taille des agglomérats du fait de la diminution de la quantité de liant disponible par unité de volume de poudre (Iveson *et al.*, 2001).

Paramètres de formulation

Ce sont des paramètres essentiellement liés à la nature du liant et de la poudre à agglomérer.

- Teneur en liant : l'augmentation de la teneur en liant est propice à l'accélération du phénomène de consolidation (Tan *et al.*, 2006 ; Iveson *et al.*, 1996) du fait du pouvoir

lubrifiant du liquide de granulation permettant un réarrangement des particules dans une configuration plus compacte. Au-delà d'un certain seuil, la poursuite du mouillage va cependant conduire à une transition mécanique au cours de laquelle les agglomérats deviendront plus déformables (Knight, 1993).

- **Viscosité du liant** : une viscosité élevée va altérer la distribution du liant au sein du mélangeur, modifier les mécanismes de nucléation et faciliter la coalescence par les dissipations visqueuses (Iveson *et al.*, 1996).

- **Tension superficielle du liant** : la résistance des agglomérats diminue avec la tension superficielle du liant (Iveson *et al.*, 1998 ; Knight, 2001) du fait de sa relation avec la succion capillaire. Des travaux de Iveson *et al.* (1998) ont également montré que la diminution de la tension superficielle du liant va augmenter la vitesse de consolidation des agglomérats et diminuer le seuil de contrainte dynamique de la formulation.

- **Taille des particules** : plus la taille des particules est petite et plus la vitesse de consolidation et de croissance est ralentie. Ceci est dû à une augmentation de la densité des frictions interparticulaires et une diminution de la taille des pores au travers desquels le liant peut être éjecté (Iveson *et al.*, 1998 ; Van der Dries *et al.*, 2003). Abberger *et al.* (2002) ont observé que l'augmentation de la taille des particules induit une augmentation de la taille des agglomérats suite à l'amélioration de la densification et du phénomène de coalescence.

II.1.3.2. Agglomération en lit fluidisé

Il s'agit d'un procédé de mise en contact de trois phases : solide, liquide et gaz, permettant à la fois l'agglomération, le séchage et éventuellement la mise en forme. Comme illustré sur la figure II.9, il peut être continu ou discontinu avec différents modes de fluidisation et d'apport du liant (Castel, 1996 ; Saleh et Guigon, 2009).

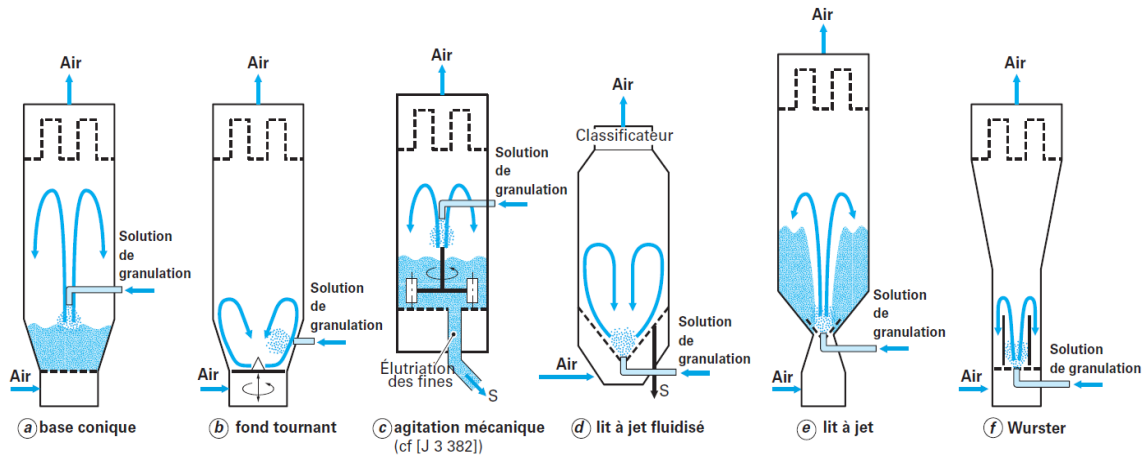


Figure II.9. Différents types de lit fluidisés granulateurs (d'après Saleh et Guigon, 2009).

L'agglomération humide en lit fluidisé résulte de différents phénomènes, compétitifs ou consécutifs (Deleuil, 1990 ; Saleh et Guigon, 2009) :

- *la fluidisation des particules solides* dans un courant ascendant d'air chaud permettant leur individualisation et leur contact de façon aléatoire ;
- *le mouillage de la surface des particules* réalisé par la pulvérisation d'un liquide (eau si les particules sont hygroscopiques, solubles ; ou solution de liant adéquat si les particules sont « inertes », non solubles), grâce à une buse placée au dessus ou au sein du lit ;
- *les collisions entre particules mouillées* aboutissant à la formation de ponts liquides ou visqueux. La force d'adhésion/collage entre particules est fonction de la taille des particules, des propriétés physico-chimiques de la solution pulvérisée et de la nature des particules, notamment leur interaction avec l'eau (hygroscopicité, solubilité, effet plastifiant, transition vitreuse) ;
- *le séchage*, ayant pour but de transformer les ponts liquides ou semi-liquides en ponts solides, augmentant ainsi la cohésion des agglomérats ;
- *l'attrition* des particules (non recherché) suite aux contraintes mécaniques (collisions particules – particules, particules – parois) subies par les agglomérats formés.

Le phénomène d'agglomération n'est possible que lorsque les forces d'adhésion interparticulaires deviennent supérieures aux forces de désagrégation exercées par le milieu externe (Saleh et Guignon, 2009). Le séchage doit être contrôlé afin d'éviter la prise en masse du lit de particules, s'il est insuffisant, ou s'il est trop important, la croissance par enrobage voire le séchage des gouttes de liquides avant qu'il y ait eu un contact avec les particules (Figure II.10).

➤ **Description des phénomènes mis en jeu dans le lit fluidisé**

• **Fluidisation**

La fluidisation est une technique largement utilisée dans les industries alimentaires (séchage, surgélation,...). Elle consiste à mettre en suspension des particules solides à l'aide d'un courant ascendant de gaz (air). On observe l'expansion du lit de particules et le système diphasique solide-fluide s'apparente à un fluide en mouvement (Krimitsas, 1995).

Selon la vitesse d'air (notée " U_a ") traversant le lit de particules, différents comportements sont observés (Laguerie, 1994 ; Shilton et Niranjana, 1993) (Figure II.11) :

- A vitesse d'air très faible, le gaz s'écoule à travers le lit de particules qui restent immobiles : aucune fluidisation ne se produit (lit fixe). La perte de charge subie par l'air augmente avec U_a (relation d'Ergun (Eq.II.17)).
- La fluidisation commence lorsque U_a devient supérieure à la *vitesse minimale de fluidisation* (notée " U_{mf} "), qui correspond à la mise en mouvement de la dernière particule immobile. Il y a alors équilibre entre les forces de pesanteur et les forces de frottement exercées par le gaz sur les particules.
- En augmentant encore la vitesse de l'air, il y a expansion progressive du lit de particules sans augmentation de la perte de charge qui est constante dans tout le domaine de fluidisation. Dans ce régime, appelé **lit fluidisé**, on considère que les particules sont parfaitement agitées (en suspension homogène). Pour des vitesses d'air élevées, on observe la formation de bulles d'air dans le lit fluidisé ; la fluidisation devient hétérogène. Ce régime de vitesse est dit "bullage" ou "bouillonnage". A mesure que la vitesse augmente, les bulles d'air au sein du lit sont de moins en moins discernables. La limite supérieure du lit tend à disparaître, la fluidisation devient turbulente. A ce stade, la vitesse du gaz est égale à la *vitesse limite de chute des particules* (notée " U_t ").
- Lorsque $U_a > U_t$, toutes les particules sont entraînées par l'air. Le lit n'est plus fluidisé, mais entraîné, c'est le phénomène d'*entraînement* ou de *transport pneumatique*.

De ce fait, le domaine de débit d'air à utiliser dans la pratique pour avoir un lit fluidisé correspond à des vitesses d'air comprises entre la vitesse minimale de fluidisation et la vitesse terminale de chute des particules: $U_{mf} < U_a < U_t$.

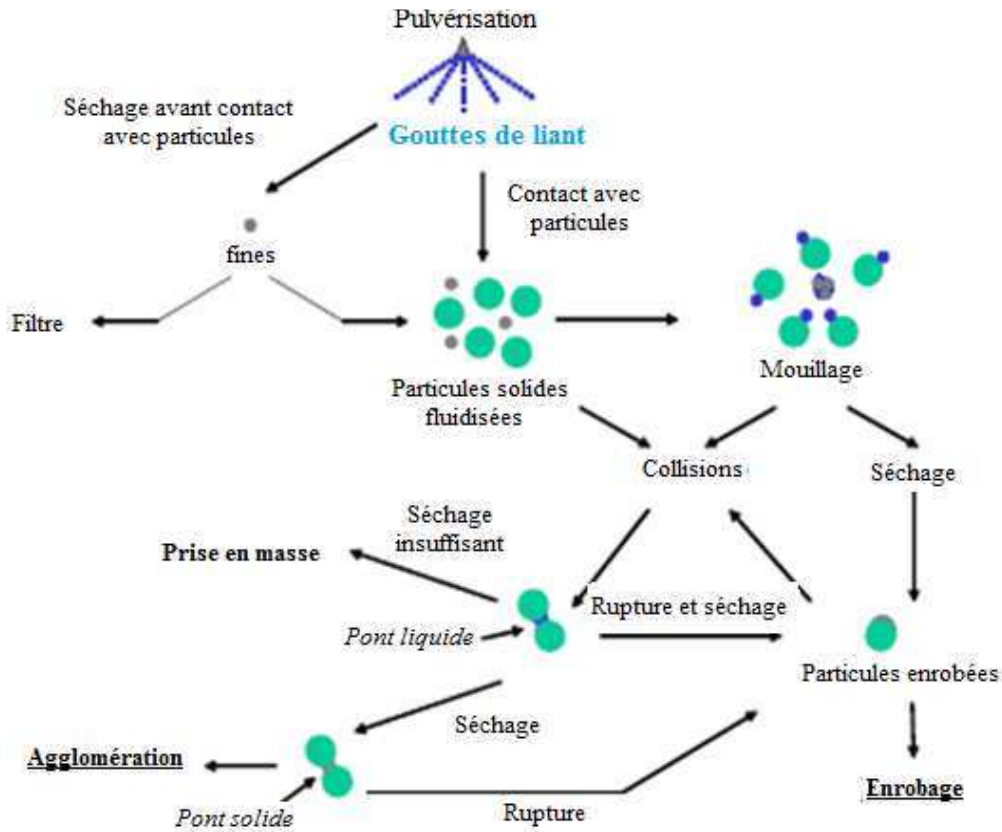


Figure II.10. Mécanismes mis en jeu lors de la croissance des particules en lit fluidisé d'après Jimenez Munguia T. (2007).

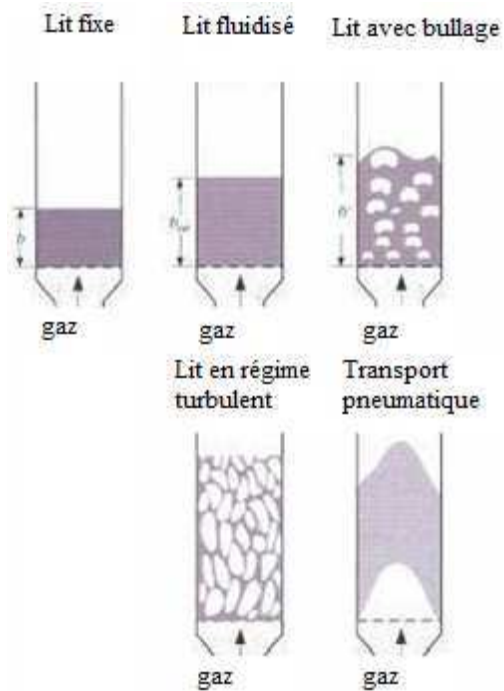


Figure II.11. Régimes de fluidisation dans un lit cylindrique d'après Kunii et Levenspiel (1991).

Les régimes décrits ci-dessus ne sont néanmoins pas observables pour tous les types de poudres ; ils dépendent de l'aptitude de la poudre à être fluidisée. En considérant le diamètre des particules (d_p), Geldart (1973) décrit 4 comportements différents en fonction de la différence de masse volumique ($\rho_p - \rho_a$) entre les particules et l'air (Figure II.12) :

- **Le groupe A** : poudres fusantes, fines (20 à 1000 μm) et légères (masse volumique vraie inférieure à 1500 kg/m^3), caractérisées par une forte expansion du lit (ex. maltodextrine).

- **Le groupe B** : poudres sableuses dont la taille moyenne est généralement comprise entre 80 et 800 μm et la masse volumique vraie entre 1500 et 4000 kg/m^3 . Elles sont caractérisées par une faible expansion du lit ; on observe lors de leur fluidisation la formation et la coalescence de bulles d'air au sein du lit. Cette catégorie de poudres est la plus appropriée pour les procédés en lit fluidisé tels le mélange, le séchage, l'agglomération ou l'enrobage (Deleuil et al., 1994).

- **Le groupe C** : poudres fines cohésives ($< 100 \mu\text{m}$), difficilement fluidisables (farine, talc) ; le mouvement des particules est entravé par des forces électrostatiques agissant à leur surface.

- **Le groupe D** : poudres granuleuses d'une taille $> 800 \mu\text{m}$, caractérisées par une fluidisation turbulente. Parmi ces matériaux on peut trouver les grains et les agglomérats.

Il est donc possible de prédire globalement le comportement d'une poudre de caractéristiques données en lit fluidisé.

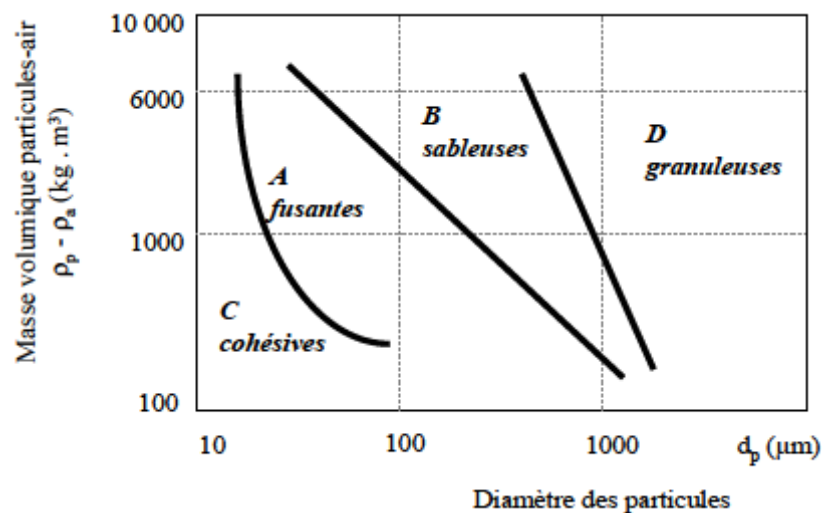


Figure II.12. Classification de Geldart pour les particules solides, selon leur aptitude à la fluidisation d'après Bimbenet *et al.* (2002).

Plusieurs méthodes de calcul de la valeur de " U_{mf} " ont été proposées par Shilton et Niranjani (1993), Chulia et Pourcelot (1994) ou encore Laguerie (1994) ; néanmoins, la plus citée est celle obtenue en égalant l'expression de la perte de charge du gaz dans le lit fixe (relation

d'Ergun) à celle de la perte de charge du gaz dans le lit fluidisé (Kunii et Levenspiel, 1991) (Eq.II.19).

- Lit fixe (relation d'Ergun – Régime intermédiaire) :

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{150(1-\varepsilon)^2 \mu_a U_a}{\varepsilon^3 d_p^2} + \frac{1,75(1-\varepsilon) \rho_a U_a^2}{\varepsilon^3 d_p} \quad (\text{Eq.II.17})$$

- Lit fluidisé (équilibre entre les forces de frottement du gaz sur les particules et le poids apparent de ces particules) :

$$\frac{\Delta P}{H} = (1-\varepsilon)(\rho_p - \rho_a)g \quad (\text{Eq.II.18})$$

où ΔP est la perte de charge subie par le gaz à travers le lit de particules ($\text{Pa} = \text{kg}/(\text{m.s}^2)$),

H est la hauteur du lit de particules (m),

U_a est la vitesse d'air (m.s^{-1}),

ε est la porosité du lit,

μ_a est la viscosité dynamique d'air (Pa.s),

ρ_p est la masse volumique des particules (kg.m^{-3}),

ρ_a est la masse volumique du fluide gazeux (kg.m^{-3}),

g est l'accélération de la pesanteur (m.s^{-2}).

Au minimum de fluidisation, ces deux équations sont vérifiées et on a donc :

$$\frac{150(1-\varepsilon_{mf})^2 \mu_a U_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3 d_p^2} + \frac{1,75(1-\varepsilon_{mf}) \rho_a U_{mf}^2}{\varepsilon_{mf}^3 d_p} = (1-\varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_a)g \quad (\text{Eq.II.19})$$

où ε_{mf} est la porosité du lit de particules à vitesse minimale de fluidisation (légèrement supérieure à la porosité du lit fixe).

U_{mf} augmente avec la taille (d_p) et la masse volumique (ρ_p) des particules.

Cas du lit fluidisé conique :

Les paragraphes précédents sont relatifs aux lits fluidisés cylindriques. Lorsque les particules ont une répartition granulométrique large, on a recours à des *lits coniques*, communs dans le domaine alimentaire. Cette forme conique du lit assure une vitesse superficielle du gaz élevée

en bas du cône afin de fluidiser les grosses particules, et une vitesse plus faible en haut (diamètre élevé) afin d'éviter l'entraînement pneumatique des fines (Dumon, 1981 ; Bimbenet et *al.*, 2002). Ainsi, dans un lit conique, on peut définir, selon Peng et Fan (1997), Jing et *al.* (2000) et Shan et *al.* (2001) cinq régimes de fluidisation : lit fixe, lit partiellement fluidisé, lit complètement fluidisé, régime de transition et régime turbulent (Figure II.13).

• Formation de ponts liquides

Les particules solides en suspension dans le lit fluidisé sont humidifiées en surface par pulvérisation d'un liquide afin de leur conférer des propriétés d'adhésivité et d'assurer ainsi, dès leur mise en contact, leur augmentation de taille par l'établissement entre elles de ponts liquides ou visqueux.

Dans le domaine de l'agglomération humide et selon le degré de saturation S de l'amas de particules (défini comme la fraction volumique de l'espace interstitiel occupé par le liquide), quatre états de ponts liquides sont identifiés : état pendulaire, funiculaire, capillaire et goutte (Figure II.14). Dans le cas de l'agglomération en lit fluidisé, où le diamètre des gouttes pulvérisées est généralement très inférieur à celui des particules et où il y a séchage simultané, seul l'état pendulaire est attendu (au-delà il y a prise en masse).

La formation des ponts liquides entre particules passe par différentes étapes :

- la *pulvérisation* des gouttes de liquide ;
- les *collisions goutte-particule* et le mouillage de la surface des particules ;
- les *collisions particules – particules*

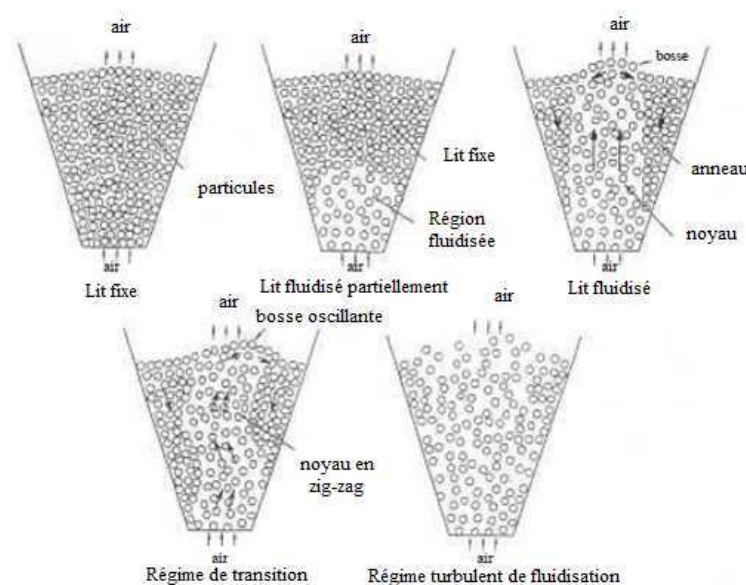


Figure II.13. Régimes de fluidisation dans un lit conique d'après Peng et Fan (1997).

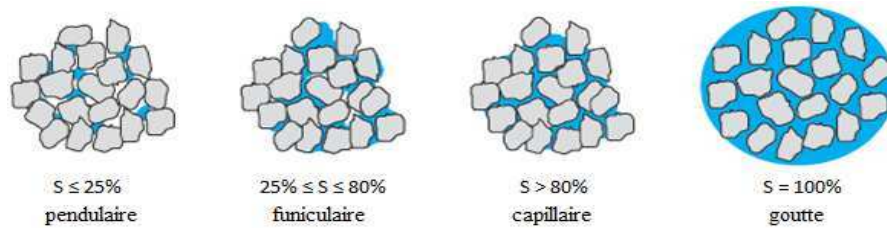


Figure II.14. Différents états d'agglomérats humides en fonction du degré de saturation S (Saleh et Guignon, 2009).

- Pulvérisation du liquide

Différents types d'atomiseurs sont utilisés pour la pulvérisation du liquide : turbines, buses pression ou pneumatiques (mono ou bi-fluide).

Pour l'agglomération en lit fluidisé où les débits sont faibles, les buses permettent l'obtention de différentes géométries de cônes de pulvérisation : cône creux, cône plein ou jet plat. L'angle du jet de pulvérisation, pour les buses bi-fluides, varie entre 20° et 60° . La pression de l'air comprimé (0,15 à 0,8 MPa) conditionne la taille des gouttes et la profondeur de pénétration du jet dans le lit de particules. La dispersion du liquide en petites gouttes (5 à 300 μm) est assurée par les forces de cisaillement exercées par l'air (ou gaz) d'atomisation sur la phase liquide.

La taille et la distribution de taille des gouttes formées par la buse est fonction du type de buse utilisé, de la nature, débit, concentration, tension superficielle et viscosité du liquide pulvérisé. Par ailleurs, la cinétique de l'agglomération est influencée par la configuration de la pulvérisation, la vitesse des gouttes et leur degré de mélange avec les particules fluidisées (probabilité de collision). En général, les conditions opératoires de pulvérisation sont fixées après la réalisation d'essais préliminaires dans des équipements pilotes, un modèle simple reliant la pulvérisation et la cinétique d'agglomération n'existant pas à ce jour.

- Les collisions en lit fluidisé

L'agitation permanente des particules du lit fluidisé provoque, en fonction de la nature des espèces entrant en contact, deux types de collisions aboutissant à la formation de ponts liquides, ceux-ci participant à l'augmentation de la taille des particules :

- contacts gouttes – particules ;
- collisions particules – particules.

➤ *Contacts gouttes – particules solides*

Cette étape peut se décomposer en trois niveaux

1-La collision des gouttes avec les particules : les gouttes et les particules doivent d'abord entrer en contact avant qu'il y ait adhésion. Selon Panda et *al.* (2001) la vitesse de dépôt du liquide (Δm) à la surface des particules peut être exprimée par le produit de la quantité de

collisions (ηc) et de la quantité d'adhésion (h) qui sont fonction des paramètres du procédé et des propriétés physiques des gouttes et des particules.

$$\Delta m = \eta c \cdot h \quad (\text{Eq.II.20})$$

$$\text{avec: } h = Ca^{0.7706} Re_g^{-2.1} \left(\frac{d_g}{d_p}\right)^{-1.0265} \quad (\text{Eq.II.21})$$

$$Re_g = \frac{U_g d_g \rho_a}{\mu_a} \quad (\text{Eq.II.22})$$

$$\eta c = Re_g^{-1} \left(\frac{d_g}{d_p}\right)^{-0.314} \quad (\text{Eq.II.23})$$

$$Ca = \frac{U_g \mu_L}{\sigma_L} \quad (\text{Eq.II.24})$$

où Ca est le nombre capillaire et Re_g le nombre de Reynolds pour les gouttes.

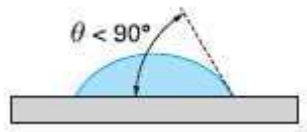
2- Après contact entre la goutte et la particule, on observe soit le *rebond*, soit la *capture* de la goutte par la particule. L'efficacité de l'impact est fonction de la vitesse des gouttes ; au-dessus d'une vitesse critique (notée " U_c "), les gouttes rebondissent à la surface des particules et n'y adhèrent pas. Dans le cas d'une goutte entrant en collision avec une surface horizontale sèche, la vitesse critique est donnée par l'expression de Link et Schlunder (1997) qui suit :

$$U_c = \frac{4\mu_L}{d_g \rho_L ((3 \tan(\theta/2) + \tan^3(\theta/2))^{-2/3}) (\tan^2(\theta/2))} \quad (\text{Eq.II.25})$$

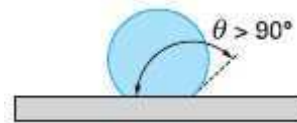
où μ_L est la viscosité du liquide, d_g : diamètre de la goutte, ρ_L est la masse volumique du liquide, θ est l'angle de contact entre la goutte et la particule.

La mesure de l'angle de contact " θ " entre le liquide et le solide (Figure II.15) permet d'estimer la mouillabilité d'une surface plane par un liquide donné (Saleh et Guigon, 2009) :

- ✓ $\theta = 0$, le mouillage est parfait,
- ✓ $0^\circ < \theta < 90^\circ$, le solide est mouillable (hydrophile) à des degrés divers ;
- ✓ $\theta > 90^\circ$, le solide est non mouillable (hydrophobe).



a) Système mouillant



b) Système non mouillant

Figure II.15. Mouillage d'une surface plane solide par un liquide (Saleh et Guigon, 2009).

3- L'adhésion des gouttes à la surface des particules dépend de la nature du liquide, de ses propriétés physiques (composition, tension de surface, viscosité, température), de la surface du solide, des températures au sein du lit.

Durant le procédé d'agglomération, la température et l'humidité à la surface des particules et au sein des ponts évoluent du fait de la pulvérisation et du séchage concomitant ; ceci affecte les forces d'adhésion entre les particules. Ainsi, certains composants de la surface des particules (ex. sucres) peuvent subir une transformation passant de l'état cristallin/amorphe à l'état vitreux (particules + eau pulvérisée). Si l'on augmente la température ou l'humidité autour de ces particules, celles-ci deviennent collantes à une température dite "de collage" (notée T_c) qui est liée à la température de transition vitreuse (notée T_g) par : $T_c = T_g + 30^\circ\text{C}$. T_g et T_c dépendent de l'activité de l'eau à la surface des particules qui évolue au cours du séchage. Ces conditions correspondent à une viscosité critique à la surface des particules. Palzer (2004) a montré que l'on peut identifier une région « collante » dans l'appareil où le couple « température / activité de l'eau » du produit se trouve entre les courbes : $T_c = f(a_w)$ et $T_g = f(a_w)$. Il est ainsi possible de maîtriser l'agglomération des particules par pulvérisation d'eau. Lorsqu'un liant est utilisé l'adhésion dépend à la fois des propriétés du liant et de la surface des particules.

➤ *Les collisions particules – particules*

Trois mécanismes de croissance des particules, fonction du nombre de Stokes, ont été identifiés par Ennis et *al.* (1991). Le nombre de Stokes (Eq.II.4) compare l'énergie cinétique de collision et l'énergie dissipée du fait de la viscosité du liquide. Une collision entre deux particules est efficace si le nombre de Stokes est inférieur à la valeur critique St' (Eq.II.5) : la viscosité du film liquide entre les deux particules qui entrent en collision est suffisante pour dissiper leur énergie cinétique et éviter qu'il y ait rebond. Il y a plusieurs expressions pour St , les plus utilisées étant les suivantes :

- Rhodes (1998), Adetayo et Ennis (2000) :

$$St = \frac{\rho_p d_p U_p}{16\mu L} \quad (\text{Eq.II.26})$$

- Adetayo et *al.* (1995), Snow et *al.* (1997) :

$$St = \frac{8\rho_p r_p U^\circ}{9\mu L} \quad (\text{Eq.II.27})$$

où la vitesse relative de collision entre les particules pour le cas spécifique du lit fluidisé est $U^\circ = 12 U_b r_p / d_b$, avec U_b la vitesse des bulles dans le lit fluidisé, d_b le diamètre des bulles du lit fluidisé et r_p le rayon des particules.

Quand $St < St'$ pour toutes les particules, le régime de croissance des particules est dit "*non-inertiel*" ; toutes les collisions sont efficaces, la croissance des particules par agglomération est très rapide. Dans ce cas, la croissance dépend de la viscosité de la solution, de la taille des particules et de l'énergie de collision. Quand les particules commencent à grossir, $St \approx St'$ pour certaines particules, le régime devient "*inertiel*", il y a ralentissement de la croissance. Finalement, quand la valeur moyenne de St est comparable à St' pour toutes les particules, la croissance est équilibrée : il y a à la fois rupture et agglomération (Yu et *al.*, 1999).

- **Consolidation par séchage**

Le séchage a pour but la stabilisation hydrique et mécanique des agglomérats. Le retrait mécanique induit par le départ d'eau associé à la transformation des ponts liquides en ponts solides, assure la consolidation des agglomérats.

Si le séchage est trop intense, on peut observer la croissance de chaque particule par dépôt du liant qui sèche à la surface des particules avant qu'il y ait collision (pas de croissance si le liant est de l'eau), ou bien, s'il est insuffisant, cela peut conduire à la prise en masse du lit.

Aussi, la détermination de l'humidité des particules tout au long de la granulation permet d'identifier les conditions de débit de la solution de pulvérisation pour lesquelles le phénomène d'agglomération est possible.

La répétition des étapes de mouillage, collision et séchage conduit à la croissance par agglomération des particules.

En général, l'étape de séchage peut être (i) découplée de l'agglomération, c'est le cas de l'agglomération en malaxeur puis du séchage convectif en couche mince, ou (ii) couplée à l'agglomération comme en lit fluidisé. Le séchage peut être modélisable par des bilans de matière et de chaleur dans le lit fluidisé ou le séchoir convectif.

- **Zones thermiques dans le lit fluidisé**

Bien que la fluidisation des particules sèches en lit fluidisé permette d'obtenir une suspension homogène dans la cuve d'agglomération, il a été démontré que, du fait de la pulvérisation des gouttes d'eau, trois zones thermiques apparaissent dans le lit fluidisé (Turchiuli *et al.*, 2010 ; Maronga et Wnukowski, 1997, Heinrich *et al.*, 2003) :

- Une zone "de mouillage", sous la buse de pulvérisation, dans laquelle il y a mouillage des particules et évaporation du solvant (eau) pulvérisé (Figure II.16) et où les gradients de température et d'humidité sont importants.
- Une zone "isotherme", autour et sous la zone de mouillage, où l'air de fluidisation et les particules sont à la même température, définie comme la température du lit. Dans cette zone, il n'y a ni transfert de matière, ni transfert de chaleur.

- Une zone de "transfert actif", en bas du lit dans laquelle le gradient de température est très grand. La température de l'air est supposée diminuer linéairement à mesure qu'il monte dans cette zone.

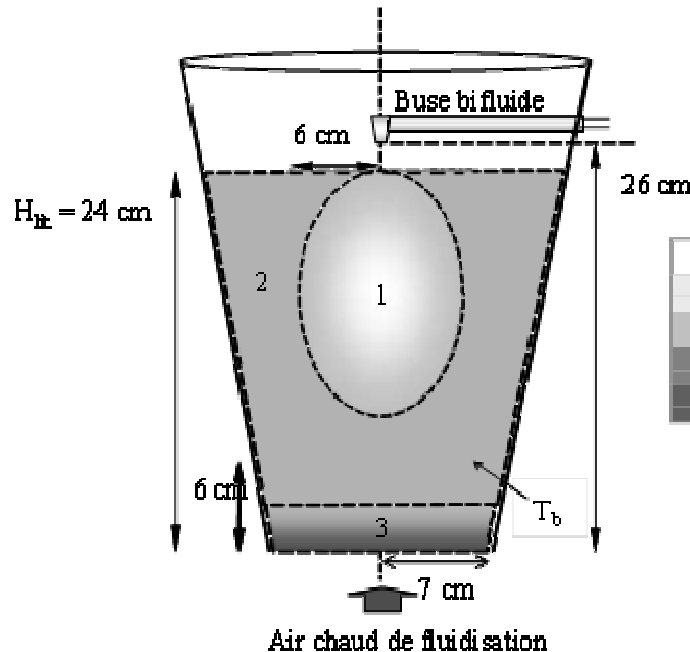


Figure II.16. Schéma des zones thermiques identifiées dans un lit fluidisé conique en présence d'un jet de pulvérisation d'eau (1 : zone active de mouillage, 2 : zone isotherme et 3 : zone de transfert actif de chaleur), d'après Turchiuli *et al.* (2011).

Pour subir le processus d'agglomération, les particules doivent passer par la zone active de mouillage où leur surface est mouillée. Ainsi, le volume de cette zone et la probabilité de passage des particules dans cette zone sont des facteurs importants dans la croissance des agglomérats.

Les agglomérats finaux doivent être suffisamment solides pour résister aux contraintes de production, manutention et transport. Mais pour les propriétés spécifiques d'instantanéité par exemple, les ponts doivent pouvoir se désintégrer / dissoudre facilement dans l'eau. Cet exemple indique que les fonctions d'usage attendues peuvent comporter des aspects sensiblement antagonistes.

➤ **Paramètres influençant l'agglomération en lit fluidisé**

Les facteurs influençant la qualité des poudres obtenues par agglomération en lit fluidisé peuvent être classés suivant trois catégories qui dépendent de l'appareillage utilisé, des conditions opératoires et de la nature du produit (Tableau II.1). Ces facteurs concernent essentiellement les conditions de séchage dans le lit fluidisé, la circulation des particules, la taille des gouttes du liquide pulvérisé et la formation des ponts (Aulton et Banks, 1981 ; Ormos *et al.*, 2003 ; Schaefer et Worts, 1978).

Tableau II.1: Classification des paramètres d'agglomération en lit fluidisé (d'après Jimenez, 2007 adapté de Aulton et Banks, 1981).

Paramètres technologiques	Paramètres opératoires	Paramètres de formulation
<ul style="list-style-type: none"> - Grille de distribution d'air - Forme de la cuve - Position de la buse par rapport au lit de particules 	<ul style="list-style-type: none"> - Charge initiale de particules - <i>Fluidisation</i> : débit, température et humidité de l'air de fluidisation - <i>Atomisation</i> : type de buse et configuration, débit du liquide, débit et pression de l'air de pulvérisation 	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Liant</i> : type et quantité - <i>Solution de liant</i> : nature, concentration, température, viscosité - <i>Particules</i> : nature, taille, solubilité, aptitude au mouillage par le liquide pulvérisé, état de surface, fluidisation

• ***Influence de la pulvérisation***

Le débit du liquide pulvérisé, sa concentration ainsi que la taille des gouttelettes pulvérisées et la forme du jet sont autant de paramètres qui influencent le procédé d'agglomération.

Différentes études ont montré que l'augmentation du *débit de la solution pulvérisée* conduit à la formation d'agglomérats de taille plus élevée (Ormos et Pataki, 1979 ; Waldie *et al.*, 1987 ; Niskanen *et al.*, 1990 ; Dewettinck *et al.*, 1998 ; Pont, 2000).

L'augmentation de la *concentration de la solution de pulvérisation* (donc, de la quantité de liant) favorise l'augmentation de la taille des agglomérats en favorisant l'adhésion des

particules entre elles jusqu'à une concentration limite (Ormos et Pataki, 1979 ; Rohera et Zahir, 1993 ; Wan et Lim, 1991). Au-delà de cette concentration limite (dépendant de la nature du liant), on n'observe plus d'augmentation significative de la taille des agglomérats (Schaefer et Worts, 1978 ; Pont, 2000 ; Wan et Lim, 1991a ; 1991b), mais plutôt, la formation d'agglomérats plus petits et plus friables (Ormos et Pataki, 1979 ; 1991 ; Turchiuli *et al.*, 2005). Ceci est dû au fait qu'au-delà de cette concentration, l'agglomération se produit tellement vite que la structure des agglomérats n'a pas le temps de se consolider.

L'effet de la *taille des gouttelettes* (fonction de la buse, de la pression de pulvérisation et de la viscosité du liquide pulvérisé) est particulièrement marqué sur la taille finale des formes élaborées. Waldie *et al.* (1987) ont démontré qu'une diminution de la taille des gouttes pulvérisées (solution de polyvinyl pyrrolidone PVP à 5%) entraîne une diminution de la taille des agglomérats formés (lactose et billes de verre). Ils en concluent que la formation des agglomérats peut être due à la combinaison de gouttes individuelles avec des groupes de particules fluidisées et non à des collisions binaires.

- ***Influence de la charge initiale***

Une *charge initiale* de particules trop importante rend la fluidisation inefficace et conduit à la formation d'amas dus au mouillage local et en excès des particules mal fluidisées.

- ***Influence des autres paramètres***

- Une augmentation du *débit de l'air de fluidisation* (agitation importante) entraîne une abrasion importante des particules et augmente le débit d'évaporation du liquide pulvérisé, en diminuant, par conséquent, l'efficacité de l'opération de mouillage et de granulation.

- La *température de l'air* de fluidisation influence principalement le débit d'évaporation du liquide pulvérisé : une température très élevée conduit au séchage important et rapide des gouttelettes en vol (avant qu'elles n'atteignent les particules qui ne sont alors presque pas mouillées). Cela entraîne la formation d'agglomérats de petite taille. Une température trop faible conduit en revanche à un séchage insuffisant des particules mouillées qui subissent une agglomération incontrôlée se traduisant par une prise en masse du lit de particules. De plus pendant la durée du procédé, la composition des particules peut être modifiée par des réactions dépendant de la température imposée. En présence de constituants amorphes, cela

modifie les conditions d'humidité pour lesquelles les particules sont collantes (transition vitreuse).

II.2. Poudres alimentaires

Les poudres alimentaires sont utilisées, dans l'industrie agro-alimentaire, en tant qu'ingrédients et matières premières (farine, semoule, colorants, arômes, *etc.*) entrant dans la fabrication d'aliments, mais également sous la forme de produits finis consommés en l'état (chocolat en poudre, poudre de lait, sucre, graine de couscous, semoule, *etc.*) (Barbosa-Canovas *et al.*, 2005). Ce sont des matériaux complexes de par leur origine agricole qui leur confère une grande diversité et une importante variabilité quant à leur comportement et à leurs propriétés (physique, chimique et de structure) (Aguilera, 2005; Ubbink *et al.*, 2008). Les caractéristiques des particules jouent un rôle central dans les mécanismes impliqués pendant les étapes de production.

II .2.1. La semoule de blé dur

II .2.1.1. Définition et propriétés physico-chimiques

La semoule est définie par le *Codex Alimentarius* comme étant le produit obtenu à partir des grains de blé dur (*Triticum durum*) par un procédé de mouture au cours duquel le son et le germe sont essentiellement éliminés et le reste est broyé à un degré de finesse adéquat (Codex standard 178, 1991).

La composition chimique de la semoule est étroitement liée à celle de blé dur et au diagramme de mouture (nombre de passages d'extraction).

Généralement, la semoule contient 80% de glucides, 78% sous forme d'amidon (amylose et amylopectine) et 2% sous forme de sucres réducteurs. Elle est, également, composée de 10 à 16.5 % de protéines dont 80 à 85% sont des protéines de réserve. Les pentosanes sont présents avec un pourcentage de 1.5 à 3% : ce sont des arabinoxylanes (polymères de xylose) possédant une propriété de gélification exceptionnelle et des oxydases jouant un rôle important dans la couleur jaune des pâtes alimentaires (Christèle-Icard, 2000).

On distingue, selon la granulométrie, différentes catégories de semoule dont chacune est obtenue par une succession de plusieurs broyages. Ces différents types de semoule sont présentés dans le tableau II.2 (Feillet, 2000).

Tableau II.2. Classification de la semoule produite en France (Feillet, 2000).

Catégorie	Etendue granulométrique (µm)	Utilisation
SSSE	180-500	Pâtes alimentaires de qualité supérieure.
SSSF	140-250	Pâtes alimentaires de qualité courante.
MG	1120-1600	Semoules vendues en l'état.
SSSG	710-1120	
SSSS	450-710	
SSSS	250-450	

La teneur en eau de la semoule est de l'ordre de 14.5 % et peut varier légèrement selon l'origine de la semoule (transport, stockage, etc.) et le mode de conditionnement (Codex standard 178, 1991).

II .2.1.2. Technologie d'agglomération de la semoule : cas du couscous

Le couscous est un produit alimentaire très ancien, inventé il y a environ 3 000 ans par les Berbères en Afrique du Nord (Abecassis *et al.*, 2012). Sa consommation s'est étendue de l'Afrique du Nord à de nombreux pays d'Afrique Centrale, d'Europe et aux Etats-Unis. Les français sont les premiers consommateurs de couscous industriel avec environ deux tiers de la production industrielle mondiale. Depuis une quinzaine d'années, les lignes industrielles deviennent de plus en plus spécifiquement adaptées pour optimiser les performances industrielles et la qualité des produits.

Selon la norme AFNOR (1997), le couscous est un aliment constitué exclusivement de semoule de blé dur et présentant les caractéristiques spécifiques du blé dur *Triticum durum*.

Le procédé de fabrication du couscous se compose de trois principales étapes :

- la première étape correspond à la formation de grains de couscous humides par le processus d'agglomération humide suite aux opérations de mouillage, malaxage, roulage et tamisage.

- la deuxième étape correspond au traitement thermique des grains de couscous humides par une cuisson à la vapeur (à 100 °C) permettant le gonflement du produit fini et la gélatinisation de l'amidon.
- la troisième étape consiste à stabiliser les grains de couscous cuits par un séchage (à 80 °C) assurant une durée de stockage prolongée des grains de couscous secs (Cuq et Abecassis, 2012).

Avec seulement une vingtaine de publications et brevets disponibles à ce jour, les descriptions techniques et scientifiques de la graine de couscous demeurent encore très parcellaires.

A l'échelle industrielle, la conduite de l'étape d'agglomération est stratégique car elle contrôle directement les performances des lignes de production. Cette étape peut en effet générer des quantités importantes de produits à recycler (trop gros ou trop petits) qui représentent des flux jusqu'à 2,5 fois supérieurs aux flux de la semoule native (Cuq et Abecassis, 2012).

La compréhension des mécanismes d'agglomération de la semoule de blé dur ainsi que l'identification de la loi d'association des particules est un enjeu majeur dans ce travail de thèse.

II.2.2. La poudre de lait

Le lait est un produit alimentaire qualifié de complexe qui est constitué de protéines, de lipides, de lactose et de sels minéraux. Il est transformé en poudre par séchage en tour d'atomisation pour le conserver plus longtemps. En fonction de la teneur en matières grasses (MG), on distingue trois types de poudres: poudre de lait entier (>26% de MG), poudre de lait partiellement écrémé (entre 1,5 et 26 % de MG) et poudre de lait écrémé (~0% de MG), dont la composition est donnée au tableau II.3. Ils peuvent faire l'objet, dans certaines conditions, d'ajouts d'additifs alimentaires (stabilisants, émulsifiants, antiagglomérants) (Codex standard 207, 1999).

Tableau II.3. Composition des poudres de lait (% en poids) (Codex standard 207, 1999).

Composants	Lait entier	Lait partiellement écrémé	Lait écrémé
Matière grasse laitière:	26 à 42	1,5 à 26	1,5
Protéines (minimum)	34	34	34
Lactose	19 à 35	35 à 59,5	59,5
Eau (maximum)	5	5	5

Quelle que soit sa catégorie, une bonne poudre de lait présente les qualités suivantes:

- Bonne aptitude à la reconstitution permettant d'obtenir facilement un liquide homogène, exempt de particules macroscopiques. Elle dépend des propriétés de mouillabilité, de dispersibilité et de solubilité de la poudre de lait;
- absence de saveurs anormales (goût de cuit, de brûlé, de rance, etc.);
- absence de germes pathogènes (salmonelles, staphylocoques), de toxines et de micro-organismes capables de nuire à sa conservation ou à son utilisation;
- absence de substances anormales (antibiotiques) et de résidus divers provenant des conditions de production, de récolte et de conservation du lait initial;
- absence de modifications de la structure et de la composition physicochimique des constituants du lait pouvant nuire à sa valeur nutritionnelle et à ses aptitudes technologiques.

Ces qualités dépendent de la qualité du lait cru mis en œuvre, du traitement thermique du lait, de la méthode de concentration et de séchage et des conditions de stockage. Afin d'améliorer leur aptitude à la reconstitution, les poudres de lait peuvent être agglomérées. L'agglomération est réalisée soit dans un lit fluidisé externe à la sortie de la tour de séchage par atomisation, soit par recyclage des fines en haut de tour.

Durant l'agglomération humide en lit fluidisé, le lactose peut subir la transition vitreuse sous l'effet de plastification locale des particules par l'eau de pulvérisation. Lorsque la viscosité de surface devient inférieure 10^8 Pa.s, correspondant à la viscosité critique des particules collantes, il y a formation de ponts visqueux lorsque les particules entrent en collision (Palzer, 2011). En plus, les lipides qui sont majoritairement présents à la surface des particules (Kim

et al., 2009; Murrieta-Pazos et al., 2011), peuvent fondre et contribuer ainsi à l'adhésion entre les particules en collisions.

II.2.3. Propriétés des particules et des poudres

➤ Masse volumique ou densité

Une poudre est constituée d'un ensemble de particules individualisables. L'organisation aléatoire définit des espaces intergranulaires dans le tas de particules, elles-mêmes plus ou moins poreuses et rugueuses (pores internes « fermés » et de surface « ouverts »). La masse volumique d'un solide représente le rapport de sa masse par rapport à son « volume ». En fonction du volume considéré, différentes masses volumiques peuvent être définies :

* La masse volumique *vraie* ou *réelle* : c'est la masse volumique de la matière solide "pure" excluant les pores intra et inter-particulaires ; elle est obtenue avec un pycnomètre à gaz (He, N₂, air) après broyage colloïdal (diamètre < 1µm). La densité réelle des particules est définie par le rapport de sa masse volumique réelle et de la masse volumique du fluide mouillant avec lequel la poudre est en interaction (de l'eau en général). Les valeurs de densité réelle du lait entier et écrémé instantanés sont respectivement de 1,3-1,45 et de 1,2-1,4 (Schubert, 1981).

* La masse volumique *apparente* d'une poudre correspond au rapport entre la masse de poudre et le volume de solide incluant les pores intra-particulaires fermés. Elle est mesurée, comme la masse volumique vraie, avec un pycnomètre à gaz mais sans broyage préalable.

* La masse volumique *d'enveloppe* : rapport entre la masse des particules et leur volume incluant les pores intra-particulaires (ouverts ou fermés). Cette densité est déterminée par immersion dans un liquide non mouillant (mercure).

* La masse volumique *vrac* (ou *sans tassement*) : rapport entre la masse de poudre en vrac et le volume apparent qu'occupe le lit de poudre prenant en compte la porosité intra et inter-particulaire. Les valeurs de masse volumique vrac du lait entier et écrémé instantanés sont respectivement de l'ordre de 450 - 550 kg.m⁻³ et 250 - 550 kg.m⁻³ (Schubert, 1981).

* La masse volumique *tassée* : évaluée après tassement (chocs répétés) d'une masse de poudre dans des conditions opératoires données. Cette agitation conduit à une réduction du volume apparent du lit de poudre (jusqu'à stabilisation à volume constant).

Les masses volumiques vrac et tassées sont utilisées pour définir le volume des emballages.

Après agglomération, les masses volumiques vrac, tassée et d'enveloppe ont tendance à diminuer du fait de l'apparition de la porosité intra-particulaire et de la forme irrégulière des agglomérats obtenus (Ormos et Pataki, 1979 ;Niskanen et *al.*, 1991 ; Wan et Lim, 1991).

➤ Porosité et compacité

La porosité totale d'un lit de poudre, notée ε , est le rapport entre le volume des vides (inter- et intra-particulaires) (Figure II.17) et le volume apparent du lit de poudre.

$$\varepsilon = \frac{V - V_s}{V} \quad (\text{Eq.II.28})$$

avec V : volume total et V_s : volume solide (excluant les pores intra et inter-particulaires). Plus la porosité d'une poudre est élevée, plus sa masse volumique (vrac ou tassée) diminue. Les travaux d'Ormos et Pataki (1979) ont montré que la porosité d'un lit d'agglomérats atteint une valeur limite quand la taille des particules augmente. Les lits de particules de formes irrégulières, anguleuses (chlorure de sodium, nitrate de sodium) ont des valeurs de porosité plus élevées que ceux présentant des particules de forme plus sphérique (billes de verre, sable).

La compacité, notée ϕ , est la grandeur complémentaire à la porosité : $\phi = 1 - \varepsilon$. Elle est le rapport du volume « solide » et du volume apparent.

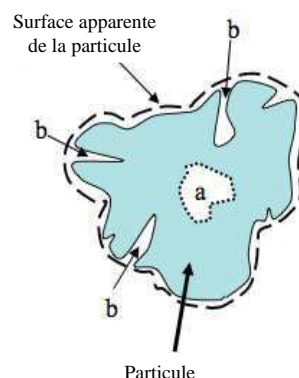


Figure II.17. Porosité intra-particulaire (a) pores fermés et (b) pores ouverts (adapté de Melcion et Ilari, 2003).

➤ Taille et forme des particules

La granulométrie est définie, selon AFNOR (1987), comme « la science ayant pour objet la mesure des dimensions et la détermination de la forme des particules ou des grains ». Cependant, les caractéristiques morphologiques et les dimensions prises en compte lors de la mesure granulométrique dépendent de la méthode analytique utilisée (Beddow, 1980).

Actuellement, différentes techniques sont utilisées pour l'analyse granulométrique des poudres, en tenant compte du domaine de tailles, de leur solubilité :

- le tamisage sépare les particules dont la taille est supérieure à 40µm (voie sèche) ;
- la sédimentation utilise la propriété de déplacement des poudres dans un liquide ;
- les compteurs à variation de résistance mesurent la modification des propriétés électriques liée à la présence de particules dans le milieu ;
- les techniques basées sur les phénomènes d'interaction de la lumière avec les particules : les plus utilisées actuellement sont la diffraction de la lumière laser, la corrélation de photons, l'anémométrie Doppler ;
- la microscopie ou caméra permettant l'analyse d'image pour étudier la forme des particules (Melcion et Ilari, 2003).

L'analyse granulométrique permet de caractériser une particule par une dimension caractéristique équivalente à une longueur représentative de la géométrie idéalisée de l'objet et dépendant de la méthode employée pour la déterminer. Le tamisage fournit directement un diamètre apparent, mais d'autres méthodes utilisent des propriétés liées à une grandeur caractéristique de la particule (volume, surface, surface spécifique). Ces méthodes conduisent à assimiler la particule à une sphère dite "sphère équivalente".

Le diamètre de la sphère équivalente ayant le même volume V_p ou surface S_p que la particule est défini par " d_v " et " d_s " respectivement :

$$d_v = \left(\frac{6V_p}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{Eq.II.29})$$

$$d_s = \left(\frac{S_p}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq.II.30})$$

Dès que la forme d'un objet n'est plus strictement sphérique, la notion de taille d'un objet n'est plus univoque. Il faut toujours préciser à quel type de diamètre on se réfère et par quelle méthode il a été obtenu. En effet, pour des particules irrégulières, les différentes techniques de mesure peuvent conduire à des résultats différents et une même technique peut fournir plusieurs types de dimensions.

Un échantillon constitué de particules de tailles différentes est caractérisé par la distribution de taille des particules. Elle est souvent représentée par un histogramme, une courbe cumulative (en refus ou passant), ou une courbe de fréquence des diamètres. A partir de ces distributions, on déduit des paramètres caractéristiques tels que :

a) Le *mode* ou *diamètre le plus fréquent* " d_f " : diamètre correspondant au maximum sur l'histogramme ou au point d'inflexion de la courbe des fréquences cumulées.

b) Le *diamètre médian* " d_{50} " : diamètre correspondant à une fréquence cumulée de 50%. Les diamètres " d_{90} " et " d_{10} " correspondent à la dimension pour laquelle il y a 90% et 10% des particules de taille inférieure à d_{90} et d_{10} respectivement. L'étalement de la distribution de taille peut être caractérisé par : $(d_{90} - d_{10})/d_{50}$.

c) La *moyenne arithmétique* " \bar{d} " : pour un échantillon fractionné en " n " classes de taille caractéristique D_i , les diamètres moyens en nombre " \bar{d}_n " et en masse " \bar{d}_m " sont définis par :

$$\bar{d}_n = \frac{\sum (n_i D_i)}{\sum n_i} \quad (\text{Eq.II.31})$$

$$\bar{d}_m = \frac{\sum (m_i D_i)}{\sum m_i} = \sum x_i D_i \quad (\text{Eq.II.32})$$

où n_i est le nombre de particules dans la classe i , m_i est la masse de particules dans la classe i , x_i est la fraction massique des particules appartenant à la classe i .

d) Le *diamètre de Sauter* " $d_{3,2}$ " : diamètre moyen défini comme le rapport du volume total à la surface totale des particules :

$$d_{3,2} = \frac{\sum (n_i D_i^3)}{\sum (n_i D_i^2)} \quad (\text{Eq.II.33})$$

e) Le diamètre moyen en volume $d_{4,3}$:

$$d_{4,3} = \frac{\sum (n_i D_i^4)}{\sum (n_i D_i^3)} \quad (\text{Eq.II.34})$$

➤ Rugosité des particules

La rugosité représente l'ensemble des irrégularités de surface d'une particule. Le microscope à force atomique (AFM) est utilisé pour établir la topographie de la surface des particules à une échelle très fine (de l'ordre de μm^2) et pour en caractériser la rugosité (Saleh et Guigon, 2009). La rugosité influence la distance minimale de contact entre deux particules et modifie l'aire de contact et donc, les forces cohésives inter-particulaires (Bocquet, 2002).

➤ Écoulement

L'écoulement d'un solide divisé désigne le déplacement, sous l'effet de la gravité et sur un support, des particules constituant ce solide avec déplacement du centre de gravité du lit particulaire (Graindorge, 1992). Ceci illustre l'importance de ce paramètre au niveau industriel compte tenu du nombre d'opérations unitaires qui nécessitent la mise en mouvement des particules de poudre : stockage/déstockage, transfert, dosage, séparation/classement, granulation et compression, mélange, conditionnement...

La coulabilité d'une poudre peut être évaluée par trois approches : (i) empirique basée sur des mesures simples, notamment angulaires (Méthode de Carr, 1965), (ii) semi empirique basée sur la compressibilité de la poudre (Peleg, 1977), et (ii) analytique basée sur l'analyse de la rupture par cisaillement des poudres (Jenike, 1964).

On définit l'*indice de Carr (IC)* et le rapport de *Hausner (IH)* à partir de la masse volumique vrac et tassée :

$$IH = \frac{\rho_t}{\rho_v} \quad (\text{Eq.II.35})$$

$$IC = \frac{(\rho_t - \rho_v)}{\rho_t} \quad (\text{Eq.II.36})$$

où ρ_t est la masse volumique tassée et ρ_v est la masse volumique vrac.

Une poudre de bonne coulabilité présente un *IC* inférieur à 18 et un *IH* inférieur à 1,25 (Tableau II.4).

Tableau II.4. Interprétation des indices de Hausner et de Carr (Castel, 1995).

Indice Hausner (IH)	Poudre	Ecoulement
$IH < 1,2$	Sableuse ou granuleuse	Libre
$1,2 < IH < 1,4$	Fusante	Moyen
$IH > 1,4$	Cohésive	Pas libre
Indice de Carr (IC)		
0,05 – 0,15	Poudre sans fines ni fibres	Excellent
0,15 – 0,18	Poudre sans fines ni fibres	Bon
0,18 – 0,22	Poudre avec peu de fines, densité élevée des particules	Médiocre
0,22 – 0,35	Poudre avec fines, fusante	Mauvais
0,35 – 0,40	Poudre cohésive	Très mauvais
$IC > 0,40$	Poudre très cohésive	Exécrable

L'écoulement des poudres peut être influencé par deux types de facteurs:

- les facteurs propres à la particule et à la poudre

- la coulabilité augmente lorsque la *taille des particules* augmente (Schubert, 1981) et quand la distribution granulométrique a un faible étalement (diamètre des particules uniforme) ;
- la masse volumique : les particules se déplacent en fonction de leur densité (plus elle est élevée, meilleur est l'écoulement, toutes propriétés étant identiques par ailleurs) ;
- l'électricité statique, née des frictions des particules entre elles ou par contact avec une surface, provoque une cohésion qui nuit à la coulabilité de la poudre ;
- la forme et la rugosité des particules (surface) : les particules anguleuses s'écoulent plus difficilement que les particules ovales ou sphériques (Wan et Lim, 1991a ; Turchiuli *et al.*, 2005) ;
- une teneur en eau de surface élevée, la présence de certains constituants (matière grasse) peuvent réduire la coulabilité des poudres.

- Les facteurs liés aux conditions extérieures

- la température associée à l'humidité relative de l'atmosphère au contact des particules peuvent provoquer une transformation des phases amorphes, rendant la surface collante (transition vitreuse ; cristallisation) ;
- la durée de stockage (vieillissement) ;
- la méthode mise en place pour la mesure.

➤ La friabilité

La friabilité décrit la tendance des particules à se désintégrer sous l'effet des contraintes mécaniques d'abrasion et d'attrition. Les petites particules ainsi formées modifient les propriétés d'usage de la poudre (masse volumique du lit, coulabilité, propriété d'instantanéité...). Pour les agglomérats, on parlera de résistance mécanique : elle dépend en particulier de la nature et de la consolidation des ponts établis entre les particules durant l'agglomération.

Plusieurs techniques sont employées pour mesurer la friabilité des poudres (Bemrose et Bridgwater, 1987 ; Yan et Barbosa-Canovas, 2001 ; Utsumi *et al.*, 2001). Elles consistent, en général, à soumettre la poudre à des chocs mécaniques (vibrations) dans un appareil spécifique pendant un temps donné. Toutefois, il n'existe pas d'indice universel de friabilité.

➤ L'instantanéité

Quand des particules solides sont déposées à la surface d'un liquide, on observe les phénomènes simultanés suivants (Schubert, 1993) :

1. pénétration des particules dans le liquide ;
2. immersion des particules dans le liquide ;
3. dispersion de la poudre dans le liquide ;
4. dissolution des particules dans le liquide (si elles sont solubles).

Ces quatre phases ne durent que quelques secondes pour une poudre ayant de bonnes propriétés d'instantanéité. En pratique, l'instantanéité regroupe les propriétés de reconstitution des poudres : la mouillabilité, l'immersibilité, la dispersibilité et la solubilité.

La mouillabilité (faisant référence à la phase 1) est généralement utilisée comme un paramètre de contrôle. En augmentant la taille des particules par agglomération, on crée des vides entre particules initiales, ceux –ci pouvant favoriser la pénétration du liquide (par capillarité) On réduit ainsi le temps de mouillabilité de la poudre.

Dans le cas d'une poudre de lait, la mouillabilité est évaluée par « le temps en secondes, nécessaire à une certaine quantité de poudre pour pénétrer dans l'eau à travers sa surface libre au repos » (Pisecky, 1997).

➤ **Propriétés chimiques**

La plupart des propriétés physiques et fonctionnelles des poudres dépend des interactions qui existent aussi bien entre les particules et le fluide qui les environne (mouillabilité dans le cas d'un liquide) qu'entre les particules elles-mêmes (écoulement). Les travaux de Millqvist-Fureby *et al.* (2001) ont montré que la composition chimique à la surface des particules est responsable de la majorité de ces interactions. La composition chimique de surface des poudres alimentaires diffère parfois de la composition chimique globale des particules de poudre (Saad *et al.*, 2009 ; Murrieta-Pazos *et al.*, 2011).

Dans le cas des poudres de lait, les protéines et les matières grasses constituent majoritairement la surface des particules alors que le lactose et les minéraux ne sont présents qu'en faibles quantités (Tableau II.5) (Murrieta-Pazos *et al.*, 2011). Cette hétérogénéité n'est que le résultat du procédé de fabrication (pulvérisation-séchage) des poudres de lait (Fäldt and Bergenstahl, 1994;1995).

Tableau II.5. Composition des poudres de lait (%): composition globale, composition de surface calculée par la méthode XPS* (5 nm) et composition de surface calculée par la méthode de EDX** (1 μ m) (d'après Murrieta-Pazos *et al.*, 2011).

	Protéines	Lactose	Lipides	Minéraux	Eau
Composition globale (%)					
Lait écrémé	34,1 \pm 0,2	53,9 \pm 0,3	1,5 \pm 0,0	6,5 \pm 0,0	4,0 \pm 0,1
lait entier	25,2 \pm 0,3	38,8 \pm 0,1	26,2 \pm 0,1	5,0 \pm 0,5	3,8 \pm 0,1
Composition de surface (5nm, XPS*) (%)					
lait écrémé	45,8 \pm 1,4	30,8 \pm 1,2	22,3 \pm 1,1	1,1 \pm 0,1	-
lait entier	7,2 \pm 0,5	0,8 \pm 0,1	91,8 \pm 2,1	0,2 \pm 0,0	-
Composition de surface (1μm, EDX**) (%)					
Lait écrémé	34,0 \pm 1,8	16,8 \pm 0,8	46,4 \pm 2,3	28,0 \pm 0,6	-
Lait entier	25,8 \pm 0,9	13,7 \pm 1,3	58,6 \pm 2,8	1,9 \pm 0,4	-

* : X-ray Photoelectron Spectroscopy, méthode quantitative par spectroscopie pour mesurer la composition en surface des produits solides à une profondeur de 5nm.

** : Energy Dispersive X-ray, analyse microscopique pour déterminer la composition en surface des échantillons à une profondeur de 1 μ m.

II.3. Bilan de la partie bibliographique

Cette synthèse bibliographique fait apparaître la complexité et les enjeux liés à l'étude de l'agglomération humide. Toute amélioration de la compréhension des phénomènes et des mécanismes qui se déroulent au cours de ce processus permettra un meilleur contrôle de l'élaboration de nombreux produits industriels.

L'approche moderne, en trois phases, de l'agglomération humide a permis de simplifier la compréhension des phénomènes mais son application à l'échelle industrielle reste encore difficile à répercuter. En effet, et malgré leur grande pertinence, les diagrammes de nucléation (Figure II.5) et d'agglomération (Figure II.3) ne constituent pas encore des diagrammes de fonctionnement permettant la conduite de procédés.

Une approche fractale de l'agglomération a récemment été mise en œuvre à la suite de l'étude conjointe des variations de la taille et de la texture des structures agglomérées au cours de

l'opération de malaxage et de mouillage. Cette approche a été menée sur des poudres organiques et minérales dont la réactivité vis-à-vis du liquide de mouillage peut être considérée comme exclusivement liée à la capillarité. Cette réactivité peut être considérée comme réversible dans le sens où lorsque la capillarité (le liant intergranulaire) est retirée (par séchage par exemple), le milieu peut être facilement rendu à un état pulvérulent. Ces milieux granulaires ne représentent pas la complexité des poudres alimentaires d'origine biologique, dotées d'une réactivité de surface « capillaire » mais aussi « évolutive » : dissolution/précipitation/adsorption de constituants en surface pouvant moduler la tension de surface et/ou la viscosité, gélification, gélatinisation. Cette réactivité qualifiée d'irréversible, peut jouer un rôle déterminant dans les mécanismes d'agglomération. Il faudrait pouvoir prendre en compte cette complexité et cette réactivité vis-à-vis du liquide de mouillage pour mieux comprendre les mécanismes d'association susceptibles d'avoir lieu que ce soit en malaxeur à faible taux de cisaillement ou en lit d'air fluidisé. Ce point constitue l'objectif central des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit.

III. MATERIELS ET METHODES

III. MATERIELS ET METHODES

II.1. Caractérisation des matières premières

III.1.1. Semoule de blé dur

La semoule de blé dur utilisée dans cette étude est issue de la mouture du blé de la variété Joyau récoltée en 2007. Ces grains de blé dur ont été broyés dans une semoulerie pilote à l'INRA de Montpellier (France) avec un taux d'extraction de 74%.

Sa composition est déterminée par différentes analyses :

- la teneur en amidon est déterminée par la méthode AACC 76-13 (2000) et est égale à 80,5% ($\pm 0,3\%$).
- la teneur en pentosanes est déterminée par chromatographie gaz-liquide après hydrolyse à l'acide sulfurique (2M H₂SO₄, 100°C, 2h) et dérivation en acétates d'alditols. Cette teneur est égale à 4,3 % (± 0.2 %).
- la teneur en azote total est déterminée par la méthode de Kjeldahl et la teneur en protéine est calculée par la formule : $TN \times 5.7$ (NF V 03-05, 1970). Par calcul, la teneur en protéine obtenue est de 12,4 % ($\pm 0,1\%$).
- la teneur en lipides est déterminée par la méthode d'extraction accélérée (ASE 200, Dionex, USA) utilisant un solvant extracteur accélérateur : l'éther de pétrole (la benzine). Elle est égale à 3,1 ($\pm 0,1$) g/100 g en base sèche.

Ces résultats sont en accord avec les valeurs classiquement obtenues pour la semoule de blé dur (Landillon *et al.*, 2008).

La teneur en eau base sèche de la semoule étudiée (w) est déterminée par séchage à l'étuve (105°C, 24 h, 3 répétitions) et égale à $0,16 \pm 0,01$ à 25°C pour une humidité relative de 70%. Ces valeurs sont également en accord avec Saad *et al.* (2009) qui ont montré que le comportement hygroscopique de la semoule de blé s'étend entre des teneurs en eau comprises entre 0 et 0.2.

L'analyse de la distribution de taille des particules de semoule de blé a été réalisée par un granulomètre laser (Coulter TMLS 230, Malvern, England) à la température ambiante. Deux mesures ont été effectuées.

Les résultats ont donné une distribution granulométrique des particules de semoule sous forme d'une dispersion monomodale des diamètres (Figure III.1). Les calculs ont donné des valeurs de diamètre médian en volume (d_{50}) égal à $358\mu\text{m}$ et de paramètre de dispersion (DP = $[(d_{75}-d_{25})/d_{50}]$) égal à $1,16 \pm 0,02$.

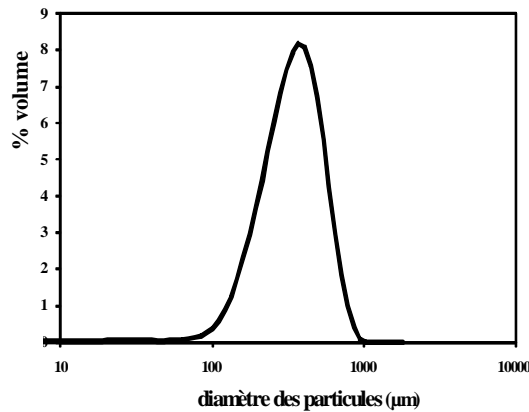


Figure III.1. Distribution granulométrique de la semoule de blé dur.

III.1.2. Poudre de lait

Deux types de poudres de lait ont été utilisées : écrémé (LEC) et entier (LEN) (Sté Lactalis, France). Leur composition chimique (Tableau III.1) diffère principalement par la matière grasse.

Tableau III.1. Composition des poudres de lait entier et écrémé (MS : matière sèche, MA : matières azotées, MG : matières grasses).

	Composition (% MS)				Teneur en eau (g/100g MS)	Activité d'eau
	Lactose	MA	MG	Minéraux		
LEC	53	37	< 1	9	5,5	0,3
LEN	40	25	30	5	5	0,3

Les poudres de lait utilisées ont été initialement tamisées à l'aide d'une tamiseuse automatique (Analysette 3 Spartan, Fritsch, GMBH, All) pour obtenir des poudres de taille bien définie avec une distribution étroite (Figure III.2). Le tamisage a été réalisé avec 200 g de poudre en 2 x 2 min et une amplitude de vibration de 2 mm en utilisant les tamis

d'ouverture 100 et 250 μm . La fraction retenue sur le tamis de 100 μm a été utilisée pour une première série d'essais (1, 2, 3 et 5) ($d_{50} \sim 200 \mu\text{m}$). La fraction retenue sur le tamis 250 μm a ensuite été tamisée selon le même protocole en utilisant des tamis d'ouverture 315 et 400 μm et la fraction retenue sur le tamis de 315 μm a été utilisée pour une deuxième série d'essais (4) ($d_{50} = 350 \mu\text{m}$) (Table IV.6).

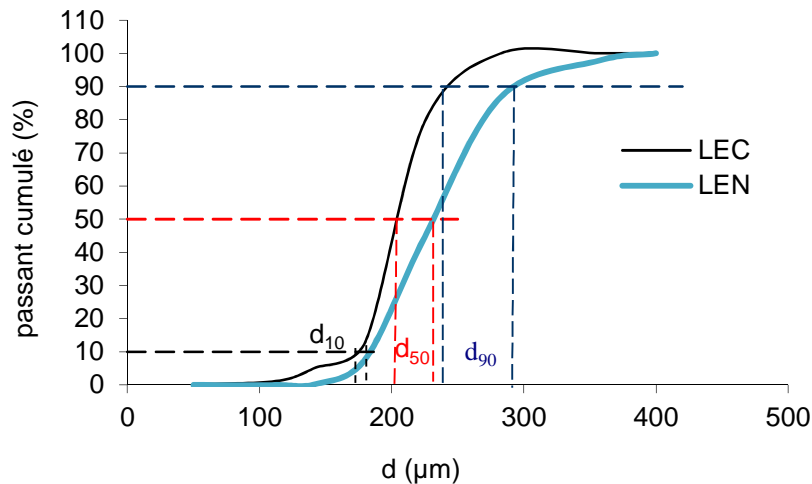


Figure III.2. Distribution de taille en passant cumulée avec les diamètres d_{10} , d_{50} et d_{90} des poudres LEC et LEN.

III.1.3. Liants aqueux

Ces poudres ont été agglomérées avec de l'eau osmosée (poudre de lait) ou déminéralisée (semoule de blé dur) à $20 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pour la semoule de blé dur, d'autres liants, choisis pour leurs propriétés physico-chimiques différentes de celle de l'eau (en termes de viscosité et de tension superficielle), ont également été utilisés :

- Une solution de tensioactif non ionique (10^{-5} M) (polysorbate 20, Tween 20[®]),
- Deux solutions d'hydroxypropyl méthylcellulose (HPMC-Metolose[®]- Seppic) de concentration respectivement égale à 0.4 % et 0.6 % en masse,
- Un « jus de semoule » issu de la mise en suspension (pendant 24h) de semoule de blé dur dans de l'eau déminéralisée (ratio massique 1 :5 (S/L)) et obtenu après extraction par centrifugation (3500 rpm pendant 10 minutes). Le ratio massique employé permet d'assurer la saturation du jus de semoule en éléments solubles de la semoule de blé dur et ainsi

d'empêcher la solubilisation ultérieure des éléments solubles de la semoule de blé dur entrant en contact avec le liant.

Les propriétés physico-chimiques (tension superficielle (γ), viscosité (μ), V^* : vitesse caractéristique γ/μ) des liants de granulation sont regroupées au sein du tableau III.2.

Ces liquides ont été caractérisés en termes de tension superficielle et viscosité.

La tension superficielle a été mesurée par un tensiomètre K100 selon le principe de la lame de Whilelmy à température ambiante. La valeur de la tension de surface est la moyenne de 10 mesures prises pendant 100 secondes.

La viscosité a été déterminée par un rhéomètre Anton Paar MCR 301 équipé d'un mobile double gap (DG 27). Les mesures ont été effectuées en mettant la solution sous une vitesse de cisaillement allant de 2000 s^{-1} à 0.1 s^{-1} à une température de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tableau III.2. Propriétés physico-chimiques des liants.

Liants	γ (mN/m)	μ (mPa.s)	V^* (m/s)
Eau	$71 \pm 0,05$	$1 \pm 0,02$	$71 \pm 1,47$
Jus de semoule	$35 \pm 0,04$	$1.5 \pm 0,1$	$23.3 \pm 1,58$
Tween 20	$35 \pm 0,6$	$1 \pm 0,03$	$35 \pm 1,65$
HPMC 0,4 %	$46 \pm 2,4$	$14,8 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$
HPMC 0,6 %	$46 \pm 1,1$	44 ± 2	$1 \pm 0,07$

III.2. Pilotes d'agglomération

III.2.1. Malaxeur à faible taux de cisaillement

L'opération d'agglomération de la semoule est menée par voie humide et repose sur l'utilisation d'un pétrin boulanger (LABO 25, MAHOT, France) défini comme étant un mélangeur à faible cisaillement. Ce malaxeur est caractérisé par un mouvement couplé de la cuve et de la pâle et est équipé d'un système de pulvérisation d'eau (buse mono-fluide, TPU650017, Emani, France) permettant l'obtention d'un jet plat (Figure III.3).



Figure III.3. Malaxeur et système de pulvérisation d'eau.

III.2.2. Lit fluidisé UniGlatt

L'agglomération de la poudre de lait a été conduite en mode discontinu dans un pilote Uni-Glatt (Glatt GMBH, Allemagne).

Il s'agit d'une cuve de forme tronconique (diamètre inférieur 0,14 m ; diamètre supérieur 0,3 m ; hauteur 0,45 m ; angle du cône 9,8°) équipée d'ouvertures latérales situées à 6, 11, 18, et 30 cm du fond de cuve et permettant le prélèvement d'échantillons au cours de l'essai. Dans cette cuve, les particules déposées sur la grille (fond) sont fluidisées par de l'air chaud. L'eau est pulvérisée, par le biais d'une buse bi-fluide (type 970, Schlick), en fines gouttes à la surface du lit permettant le mouillage en surface des particules et leur collage, après rencontre par collisions. Les ponts liquides générés entre les particules vont ensuite être séchés par l'air de fluidisation permettant ainsi la consolidation des édifices élaborés (Figure III.4).

La grille à mailles carrées régulières (0,1 mm) placée au fond de la cuve permet la distribution régulière de l'air de fluidisation. Au dessus de la cuve, un filtre à manches permet de retenir les fines particules entraînées par l'air de fluidisation. Un secouage automatique du filtre, réglable en durée et fréquence (de 0 à 10 secousses toutes les 0 à 10 minutes), permet la réintroduction, dans le lit fluidisé, des fines particules non collées au filtre.

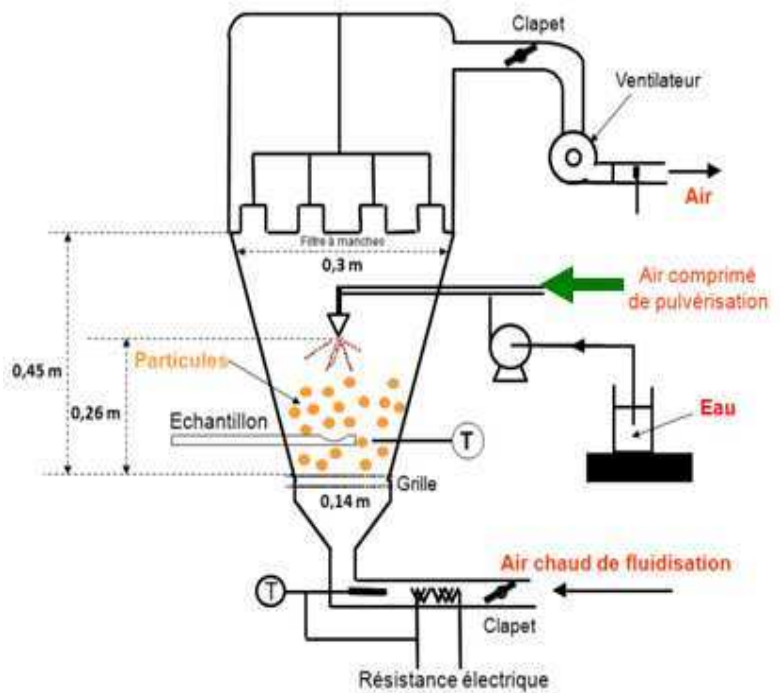


Figure III.4. Pilote d'agglomération discontinu Uni-Glatt.

II.3. Déroulement d'un essai d'agglomération

III.3.1. Agglomération en malaxeur

L'opération de malaxage s'effectue en trois étapes continues après l'introduction de 1.5 kg de semoule de blé dur dans le bol du malaxeur : une phase de malaxage à sec d'une durée de deux minutes pour niveler le lit de particules; une phase de mouillage/malaxage dont la durée dépend de la teneur en eau cible et du débit de pulvérisation et une dernière phase de mélange de deux minutes pour homogénéiser la masse humide. Les durées des phases 1 et 3 ont été fixées selon le protocole proposé par Benali *et al.* (2009). L'ensemble du protocole opératoire assure l'homogénéisation de l'eau dans le mélange.

III.3.2. Agglomération en lit fluidisé

Dans le cas général, un essai d'agglomération en lit fluidisé comporte trois étapes successives :

1) Préchauffage du lit fluidisé jusqu'à l'obtention d'une température de l'air dans le lit constante de l'ordre de 55°C. La durée de cette étape varie en fonction des propriétés de l'air d'entrée (humidité et température). Dans le cas de notre étude, la durée de cette phase varie de 12 à 20 minutes et s'accompagne, du fait de l'introduction préalable du lait dans le réacteur, d'un séchage partiel initial des particules de poudre de lait.

2) Mouillage/ Séchage : la pulvérisation d'eau à la surface des particules fluidisées par l'air chaud induit leur collage du fait de la formation de ponts liquides/visqueux qui s'établissent entre elles à l'issue de leur rencontre par collision. Les agglomérats formés sont consolidés par séchage grâce au courant d'air chaud dont la température est maintenue constante (*i.e.* 50°C dans le lit de poudre fluidisé) en réglant la température d'entrée de l'air de fluidisation. Les débits volumiques de l'eau pulvérisée (0 ; 4,4 et 5,5 g.min⁻¹) et de l'air de fluidisation (75 kg .h⁻¹) sont maintenus constants durant toute cette étape dont la conduite doit s'assurer que les particules ne prennent pas en masse et que la fluidisation est correcte au cours de la croissance des agglomérats. Il faut également prévenir tout encrassement de la buse. Au cours de l'agglomération, des prélèvements réguliers (*i.e.* 5 minutes) d'échantillons de poudre sont réalisés pour suivre la croissance des particules au cours du temps. Ces prélèvements sont effectués par l'introduction, deux fois de suite à un intervalle de 1 minute, d'un tube creux perforé (Figure III.5) au niveau de l'ouverture située à 6 cm du fond de la cuve. La masse totale prélevée est de l'ordre de 3 à 4 g (suffisant pour analyses).

3) Refroidissement/ Séchage : une fois la durée de pulvérisation cible atteinte (équivalent à une masse de liant pulvérisé), la pulvérisation est stoppée et la température de consigne de l'air de fluidisation est abaissée (25°C). Dès que la température du lit atteint ~40°C, la poudre agglomérée est prélevée. Cette période finale de fluidisation, dont la durée est voisine de 10 min, peut entraîner un séchage final complémentaire et la rupture de quelques agglomérats par collisions.

Dans le cas des essais conduits dans le cadre de cette thèse, l'opération d'agglomération en lit fluidisé ne comporte pas la troisième étape précédemment décrite afin d'éviter toute modification des agglomérats obtenus après pulvérisation (agglomérats plus secs ou cassés).

La poudre de lait agglomérée est conservée, après agglomération, à température ambiante dans un bocal en verre fermé hermétiquement.

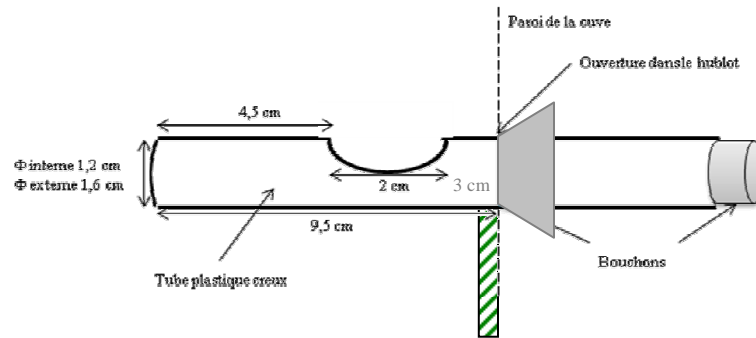


Figure III.5. Dispositif pour le prélèvement des échantillons dans le lit fluidisé.

III.4. Caractérisation des agglomérats

III.4.1. Caractérisation des agglomérats de semoule

III.4.1.1. Taille et distribution de taille

La distribution de taille des agglomérats est déterminée sur un échantillon de masse humide agglomérée de 250 g prélevée immédiatement après l'opération d'agglomération. L'échantillon prélevé est tamisé automatiquement pendant deux minutes sur une colonne de tamis métalliques d'ouvertures de mailles décroissantes (2,5 mm ; 2 mm ; 1,25 mm ; 0,9 mm ; 0,8 mm ; 0,71 mm ; 0,63 mm ; 0,5 mm ; 0,4 mm ; 0,315 mm et 0,25 mm). Pour chaque échantillon, la distribution de taille est obtenue en mesurant la masse humide retenue sur chaque tamis et en la rapportant à la masse humide totale, on obtient la distribution en masse en fonction du diamètre moyen des particules agglomérées.

III.4.1.2. Analyse hydro-texturale

III.4.1.2.1. Teneur en eau

Les mesures de teneur en eau ont été réalisées aux deux échelles d'observation du milieu humide obtenu en fin de malaxage, c'est-à-dire à l'échelle du lit vrac (lit d'agglomérats) et à l'échelle de l'agglomérat pour chaque classe granulométrique obtenue après tamisage. Dans

les deux cas, le même protocole a été utilisé et il consiste à introduire un échantillon d'agglomérats de 2 à 5 g (m_h) dans une étuve à 105 °C pendant 24 heures. Après séchage, on pèse l'échantillon sec (m_s) et la teneur en eau est obtenue par calcul selon l'équation suivante :

$$w = \frac{m_h - m_s}{m_s} \quad (\text{Eq.III.1})$$

III.4.1.2.2. Détermination de la compacité à l'échelle du lit d'agglomérats

Les grandeurs décrivant l'état hydro-textural du lit d'agglomérats sont déterminées par prélèvement d'un échantillon de masse humide à l'aide d'un emporte-pièce (carotteur) (17,5 mm de hauteur and 16,4 mm diamètre) de volume 3,7 cm³ ($V_{lit\ vrac}$). La teneur en eau (w) et la masse sèche (m_s) de ces échantillons sont obtenues par une pesée avant et après un séjour de 24h dans une étuve à 105°C. La teneur en eau du lit vrac est calculée en utilisant l'équation III.1. Ainsi, la compacité du milieu qui résulte de la moyenne de cinq répétitions par mouillage est déterminée en utilisant l'équation III.2 :

$$\phi_{lit\ vrac} = \frac{V_s}{V_{lit\ vrac}} = \frac{m_s}{\rho_s^* V_{lit\ vrac}} \quad (\text{Eq.III.2})$$

où $V_{lit\ vrac}$ correspondant au volume du carotteur (cm³) et ρ_s^* est la masse volumique réelle de la semoule de blé dur (1.53 g.cm⁻³).

La description des mécanismes d'agglomération de la semoule de blé dur est réalisée en étudiant les modifications hydro-texturales de la population au cours de l'agglomération. Ces modifications sont évaluées en se basant sur le diagramme hydro-textural défini par Ruiz *et al.* (2005). Ce diagramme est limité par la courbe de saturation (équation III.3). Pour chaque teneur en eau, la courbe de saturation définit la valeur maximale que la fraction volumique solide peut atteindre lorsque tout le vide est rempli d'eau (le solide est saturé d'eau). A l'échelle du lit vrac, la courbe de saturation représente la capacité maximale pour saturer les vides internes (intra-particulaires) et externes (inter-particulaires). La courbe de saturation est définie par l'équation III.4.

$$\phi_{Saturation} = \frac{1}{1 + d_s^* w} \quad (\text{Eq.III.3})$$

$$\phi_{livracSaturation} = \frac{1}{1 + d_s^* w_{livrac}} \quad (\text{Eq.III.4})$$

d_s^* est le ratio de la densité réelle de la semoule de blé dur sur celle du liquide (ρ_s^*/ρ_l^*).

III.4.1.2.3. Détermination de la compacité à l'échelle des agglomérats

La compacité des agglomérats est déterminée après un tamisage de deux minutes réalisé immédiatement après l'opération d'agglomération. Un échantillon de 250 g est déposé sur une colonne de tamis composée des tamis suivants : 10mm 5,6mm ; 2,5 mm ; 2mm, 1,25 mm; 0,9 mm ; 0,8 mm ; 0,71 mm ; 0,63mm ; 0,5 mm ; 0,4 mm ; 0.315mm, 0.25mm.

Après le tamisage, la compacité des agglomérats (ϕ_a) et le degré de saturation (S_a) des agglomérats sont déterminés à l'aide du protocole suivant :

Après introduction d'un échantillon de plus de dix agglomérats de chaque fraction granulométrique dans une éprouvette de 5 ml (précision $\pm 0,1$ ml) préalablement remplie de paraffine, le volume des agglomérats introduits (V_a) peut être obtenu par lecture immédiate du volume déplacé. La masse humide des agglomérats introduits ($m_h = m_s + m_{eau}$, m_{eau} représentant la masse d'eau) correspondant à la différence de masse de l'éprouvette avant et après l'immersion.

Une mesure de la teneur en eau ($w = m_{eau}/m_s$) des agglomérats est réalisée selon une procédure décrite précédemment (III.4.1.2.1). Les résultats obtenus permettent de déterminer la fraction volumique solide et le degré de saturation des agglomérats grâce à l'équation III.5:

$$\phi_a = \frac{V_s}{V_a} = \frac{m_s}{\rho_s^* V_a} = \frac{1}{1 + d_s^* \frac{w}{S_a}} \quad (\text{Eq.III.5})$$

Cet essai est répété trois fois pour chaque classe granulométrique d'agglomérats.

III.4.2. Caractérisation des agglomérats de poudre de lait

Les analyses effectuées sur les poudres de lait initiales, finales et les échantillons prélevés permettent de caractériser soit les particules individuelles (taille, forme) soit le comportement global de la poudre (distribution de taille, teneur en eau, activité de l'eau, masses volumiques, coulabilité, mouillabilité) (tableau III.3).

Tableau III.3. Propriétés des particules et poudres de lait suivies lors des essais.

Propriétés	Poudre initiale	Echantillons prélevés	Poudre finale
Taille/distribution de taille	x	x	x
Masses volumiques	vrac	x	x
	tassée	x	x
	apparente	x	
Images en microscopie optique	x	x	x
Teneur en eau	x	x	x
Activité de l'eau	x		x
Coulabilité	x		x
Mouillabilité	x		x

III.4.2.1. Taille et distribution de taille

Pour les poudres initiales ainsi que pour les échantillons prélevés et les poudres finales obtenues après agglomération, la distribution de taille est déterminée par un tamisage manuel, à l'aide d'une série de 14 tamis (Retsh, Fr) : diamètre de tamis de 5cm, avec des ouvertures normalisées AFNOR en progression géométrique ($r = 2^{1/3}$) de 100 à 2000 μm . L'échantillon de poudre (~ 2 g) est placé sur le tamis supérieur de la série de tamis pesés préalablement et empilés selon leur ouverture (la plus petite en-dessous). Après un secouage manuel de 2 min (délicat pour ne pas casser les agglomérats), les tamis sont pesés à nouveau pour déterminer la fraction massique retenue par chacun.

A partir de la fraction massique obtenue pour chaque classe granulométrique, les distributions de taille sont tracées (en fréquence et en refus cumulé). Les distributions de taille en cumulé permettent de remonter aux paramètres classiques des distributions granulométriques : le diamètre médian " d_{50} " correspondant à un passant cumulé de 50 % et les diamètres d_{10} et d_{90} correspondant respectivement à un passant cumulé de 10 et 90% et qui sont caractéristiques de l'étalement de la distribution (Figure III.2).

III.4.2.2. Teneur en eau

La teneur en eau (w) des poudres (en g d'eau/100g de matière sèche) est déterminée par séchage à l'étuve à 105°C d'un échantillon de masse connue ($m_h \approx 1\text{g}$) jusqu'à l'obtention d'un poids sec constant " m_s " correspondant à la matière sèche (24h). A l'issue de l'opération

de séchage, les échantillons séchés sont refroidis dans un dessiccateur (pendant 15 min) puis pesés (m_s). La teneur en eau est ainsi déterminée par l'équation III.1.

III.4.2.3. Masses volumiques

Masses volumiques vrac et tassée

Elles sont déterminées selon la norme française NF T 51 042.

La masse volumique vrac (ρ_v) de la poudre est définie par le rapport de la masse mesurée et du volume occupé par cette masse de poudre (kg/m^3) introduite sans tassement dans une éprouvette graduée en verre de 25 cm^3 préalablement pesée.

Pour la détermination de la masse volumique tassée (ρ_t), l'éprouvette contenant la poudre est fixée sur un appareil de tassement (Varian, USA) réglé à 250 chutes par minute, d'une hauteur de $3 \pm 0,2 \text{ mm}$. Le volume occupé par la poudre est lu après 1250 chutes. Le rapport de la masse de poudre initiale et de ce volume représente la masse volumique tassée (Figure III.6).

Les masses volumiques vrac et tassée, ρ_v et ρ_t , sont utilisées pour calculer les indices de Hausner (IH) et de Carr (IC) caractérisant respectivement l'aptitude au tassement de la poudre et les frottements entre particules lors de l'écoulement de la poudre (Tableau II.4).

$$IH = \frac{\rho_t}{\rho_v} \quad (\text{Eq.III.6})$$

$$IC = \frac{(\rho_t - \rho_v)}{\rho_t} \quad (\text{Eq.III.7})$$

Masse volumique apparente

La masse volumique apparente (ρ_{ap}) d'une particule est définie par le rapport entre la masse de la particule solide et son volume incluant les pores internes (fermés). Elle est déterminée à l'aide d'un pycnomètre à déplacement de gaz (air) (AccuPyc 1330, Micromeritics, Fr) constitué principalement de deux chambres de volumes calibrés ' V_1 ' et ' V_2 ' communiquant entre elles par l'ouverture d'une vanne (Figures III.7).

Porosité des lits de poudres

La porosité est définie comme étant le rapport entre le volume des vides et le volume total de la poudre (IUPAC, 1994).

La porosité ouverte " ε_{ext} " (inter-particulaire et intra-particulaire ouverte) des lits de poudres avant et après tassement est calculée à partir des masses volumiques apparente, tassée et vrac des particules. La porosité ouverte vrac est :

$$\varepsilon_{ext}(vrac) = \frac{V_{vide}}{V_{totalvrac}} = \frac{(V_{totalvrac} - V_{solide})}{V_{totalvrac}} = 1 - \left(\frac{V_{solide}}{V_{totalvrac}} \right) = 1 - \frac{(M / \rho_{ap})}{(M / \rho_{vrac})} \quad (\text{Eq.III.8})$$

Ainsi,

$$\varepsilon_{ext}(vrac) = 1 - \left(\frac{\rho_{vrac}}{\rho_{ap}} \right) \quad (\text{Eq.III.9})$$

De même, la porosité externe (du lit) après tassement est :

$$\varepsilon_{ext}(tassée) = 1 - \left(\frac{\rho_{tassée}}{\rho_{ap}} \right) \quad (\text{Eq.III.10})$$



Figure III.6. Appareil de mesure de la masse volumique vrac et tassée (Varian, USA).

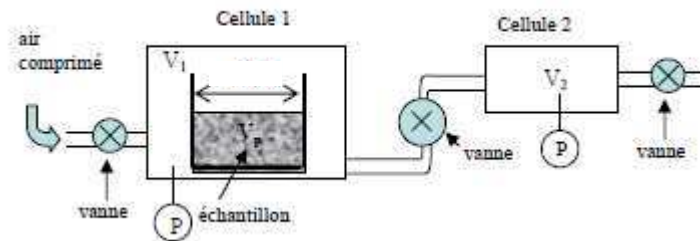


Figure III. 7. Schéma de principe d'un pycnomètre à déplacement de gaz pour la mesure de la masse volumique vraie ou apparente (d'après Jimenez, 2007).

III.4.2.4. Activité de l'eau (a_w)

L'activité de l'eau (a_w) d'un produit est définie par le rapport de sa pression de vapeur d'eau et de la pression de vapeur saturante, à la même température. Un produit placé dans une atmosphère d'humidité relative HR, absorbe ou rejette de l'eau jusqu'à ce qu'il y ait équilibre, soit $HR = a_w$. Ainsi, l'activité d'eau d'un produit représente l'humidité relative d'une atmosphère en équilibre avec ce produit, à une température définie.

Elle est déterminée avec un appareil (Thermoconstanter RTD-33/TH2 Novasina, Defensor, Pfäffikon, Sz) doté d'une sonde munie d'un électrolyte fortement hygroscopique. Une quantité de poudre ($\approx 5\text{cm}^3$), placée dans une capsule en plastique, est introduite dans l'appareil thermostaté à 20°C. L'électrolyte se met en équilibre avec l'humidité relative de l'air lui-même en équilibre avec le produit. La valeur d'activité d'eau est lue directement sur l'appareil.

III.4.2.5. Mouillabilité

La mouillabilité représente l'aptitude d'une poudre à être mouillée par l'eau. Elle est exprimée par le temps nécessaire à une certaine quantité de poudre pour pénétrer dans de l'eau à 20 °C à travers sa surface libre au repos.

La méthode utilisée est celle préconisée par Niro (Pisecky, 1997) pour les produits laitiers en poudre. Le dispositif de mesure est constitué d'un entonnoir en carton (de surface lisse), de dimensions spécifiques, obturé par un pilon (Figure III.8). L'ensemble est placé au-dessus d'un bécher de 400 mL contenant 100 ml d'eau osmosée (20 °C) définissant une distance de 1 cm entre la base de l'entonnoir et la surface de l'eau. Un échantillon de 5g de poudre est réparti uniformément dans l'entonnoir. Le pilon est ensuite soulevé laissant tomber la poudre

à la surface de l'eau et le temps (s) nécessaire pour que toute la poudre disparaisse de la surface de l'eau est mesuré (Figure III.8).

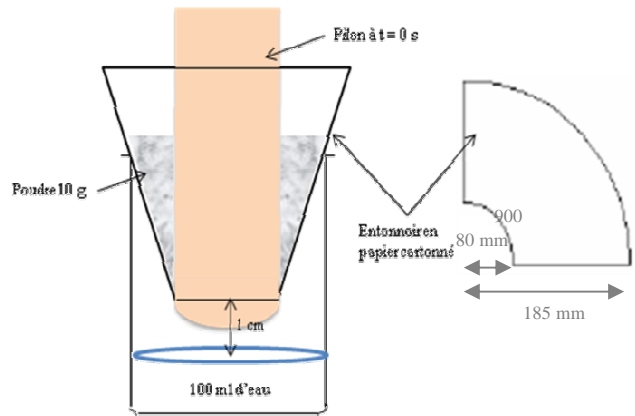


Figure III.8. Dispositif de mesure de la mouillabilité des poudres.

III.4.2.6. Coulabilité

La mesure de coulabilité permet, dans des conditions définies, de caractériser l'aptitude des solides divisés (poudres, granulés, etc.) à s'écouler verticalement.

L'appareil de mesure est constitué d'un entonnoir en verre de dimensions spécifiques (norme AFNOR NFB 35032) dont l'orifice est obturé par un bouchon, maintenu verticalement grâce à un support adapté (Figure III.9).

L'entonnoir doit être propre, sec et protégé des vibrations.

Un échantillon de 10g de poudre est introduit délicatement dans l'entonnoir obturé. Le bouchon est ensuite retiré et le temps nécessaire (s) pour l'écoulement de la totalité de l'échantillon est mesuré.

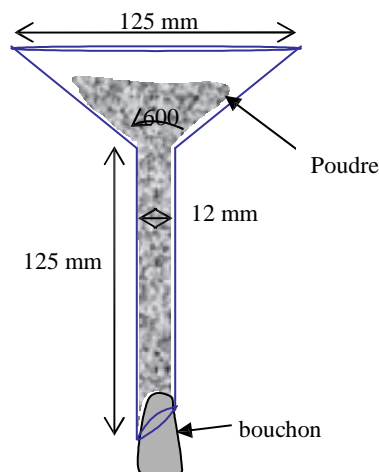


Figure III.9. Dispositif de mesure de la coulabilité des poudres.

III.4.2.7. Forme -Images en microscopie optique

Les particules sont observées avec un microscope optique (Olympus Optical Co. Ltd, BX60, Japon) équipé d'un appareil photo numérique (Olympus, CAMEDIA C-5060, Japon). Une lame étalon (1mm graduée au 1/100) est utilisée pour la calibration des images.

A l'aide d'une spatule incurvée, les particules sont déposées sur une lame de verre et observée à l'objectif x 10 par rétro-éclairage. L'intensité de la lumière est réglée afin d'obtenir le meilleur contraste entre les particules et l'arrière plan.

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Etude de l'agglomération de la semoule de blé dur en malaxeur

IV.1.1. Maîtrise de la taille des gouttes de liant

L'atomisation liquide est une opération unitaire largement utilisée dans plusieurs procédés et filières industrielles (industrie pharmaceutique, atomisation du carburant dans le procédé de combustion, enrobage des surfaces et des particules, agglomération en lit fluidisé, etc.) (Babinsky and Sojka, 2002 ; Larricq-Fourcade dit Lêride, 2006 ; Aliseda *et al.*, 2008 ; Hede *et al.*, 2008). Dans le cas spécifique du procédé d'agglomération humide en malaxeur, le contrôle de la distribution de taille des gouttes du liquide est une étape clé dans la mesure où une corrélation importante a été identifiée entre la taille des gouttes et celle des premières structures (nuclei) produites dès le contact des gouttes du liant sur le lit de poudre (Iveson *et al.*, 2011). Cette étape de formation de nuclei est d'une grande importance vu qu'elle contrôle en partie l'étendu des mécanismes d'agglomération humide durant lesquels les nuclei s'associent pour former des agglomérats (Rondet *et al.*, 2010 ; Saad *et al.*, 2011). Ainsi, il s'avère important de maîtriser la taille des gouttes de liant pour réussir cette première étape clé de l'agglomération humide. Pour cela, l'étude de l'influence des paramètres du procédé (vitesse de sortie du liquide) et de formulation (viscosité et tension de surface) sur la distribution de taille des gouttes a été réalisée. Cette étude a été conduite sur une buse mono-fluide identique à celle utilisée dans le cadre des essais d'agglomération. Une analyse dimensionnelle a été menée afin de proposer un modèle intégrant tous les paramètres procédés et de formulation testés. Ce travail a fait l'objet d'une publication et a porté sur deux systèmes de pulvérisation : buse monofluide ou bifluide (S. Mandato, E. Rondet, G. Delaplace, **A. Barkouti**, L. Galet, P. Accart, T. Ruiz, B. Cuq, Liquids'atomization with different nozzles: Modelling of the effects of processing conditions by dimensional analysis, Powder Technology, 224, 323-330, **2012**).

Les mesures de taille des gouttes ont été réalisées par la diffraction laser (Spraytec[®], Malvern, France). La distance entre l'extrémité de la buse et le faisceau laser (L) a été fixée à 14 cm correspondant à la distance entre la buse et la surface du lit de poudre au cours de l'agglomération. Les liquides utilisés sont l'eau et 11 autres solutions consistant en des mélanges ternaires d'eau, d'éthanol et de glycérine dans des proportions permettant de balayer une large gamme de viscosité (de 1 à 71,8 mPa.s) et de tension de surface (de 42,5 à 72 mN.m⁻¹).

Les résultats obtenus montrent, dans le cas de la buse mono-fluide qui sera utilisée dans les essais d'agglomération ultérieurs, des distributions de taille des gouttes monomodales quelle que soit la vitesse de sortie du liquide (Figure IV.1). L'augmentation de la vitesse de sortie du liquide (de 15,4 à 26,6 m.s⁻¹) induit une diminution importante des diamètres des gouttes (d_{50} varie de 163 à 85 μ m) (Figure IV.2). Cette diminution est expliquée par le fait que l'énergie cinétique acquise par le liquide va créer un différentiel de vitesse important avec l'air ambiant dans lequel le fluide est pulvérisé. (Liu, 2000 ; Jimenez, 2007). Ceci engendre une augmentation à la fois de degré de turbulence du jet liquide et des forces de traînée aérodynamiques exercées par l'air environnant ; favorisant par la suite la désintégration du jet de liquide en fine gouttelettes.

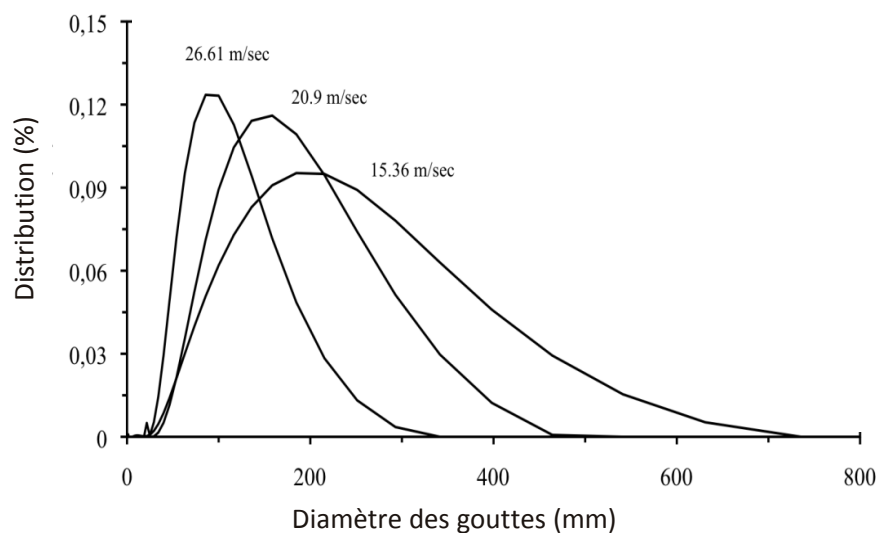


Figure IV.1. Distributions de taille des gouttes d'eau pulvérisée par une buse mono-fluide du diamètre interne de 0,66 mm pour des vitesses de sortie du liquide de 26,6 m/s et 20,9 m/s, et du diamètre interne de 0,28 mm pour une vitesse de sortie du liquide de 15,4 m/s.

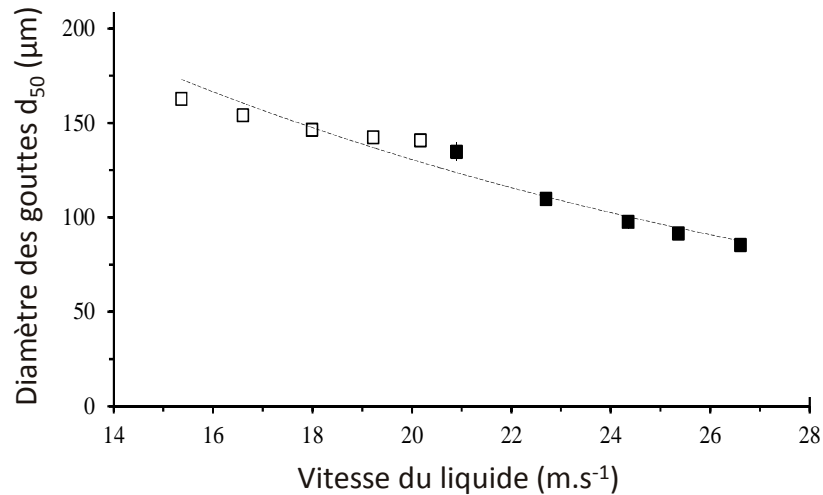


Figure IV.2. Influence de la vitesse de sortie du liquide sur le diamètre médian des gouttes d'eau pulvérisées par deux buses mono-fluides à diamètres internes de 0,28 mm (□) et de 0,66 mm (■).

A vitesse constante (26,6 m.s⁻¹) et pour de faibles viscosités du liquide (1mPa.s), l'augmentation de la tension de surface n'a aucun effet sur le diamètre des gouttes. En revanche, pour des viscosités plus élevées (25 ou 72 mPa.s), l'augmentation de la tension de surface induit une augmentation linéaire du diamètre des gouttes (Figure IV.3).

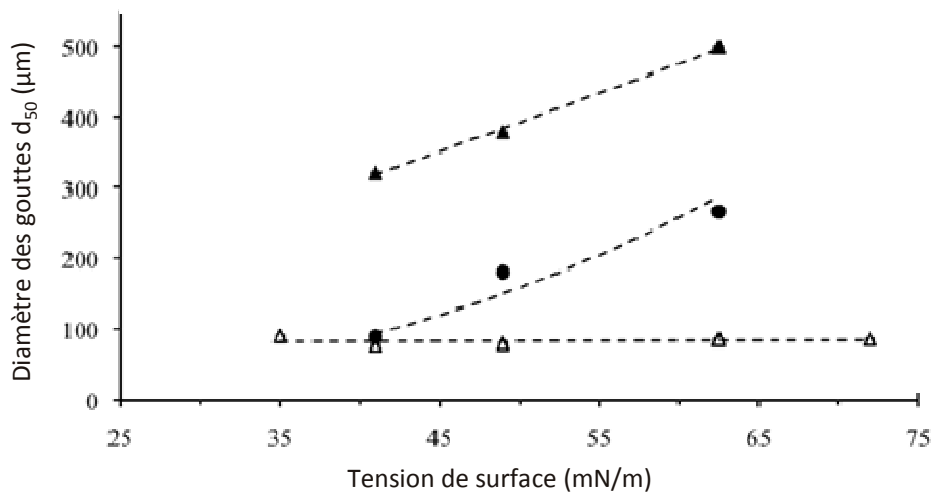


Figure IV.3. Influence de la tension de surface sur le diamètre médian des gouttes (d_{50}) pour des liquides à différentes viscosités (1 mPa.s (△), 25 mPa.s (●), and 72 mPa.s (▲)) pulvérisés par une buse mono-fluide (0,66 mm de diamètre interne) à une vitesse de sortie du liquide de 26,6 m.s⁻¹.

Par ailleurs, quelle que soit la tension de surface du liquide, l'augmentation de la viscosité induit une augmentation du diamètre des gouttes (Figure IV.4). Par exemple, pour une valeur de tension de surface égale à $62,5 \text{ mN.m}^{-1}$, le diamètre des gouttes est multiplié par 5 quand la viscosité passe de 1 à 72 mPa.s . Ainsi, la capacité du liquide à résister aux forces dynamiques d'atomisation croît avec l'augmentation de la viscosité et/ou la tension de surface. Ce résultat est conforme aux résultats d'autres travaux (Lefebvre, 1989 ; Liu, 2000 ; Spray Drying Systems Co., 2000 ; Schick, 2006) qui ont montré que, dans le cas des buses mono-fluides, l'augmentation de la viscosité et/ou de la tension de surface du liquide empêche la désintégration du jet liquide et nécessite une énergie plus importante pour assurer la désintégration du liquide. Dans ces conditions, les gouttes obtenues sont donc de plus grand diamètre.

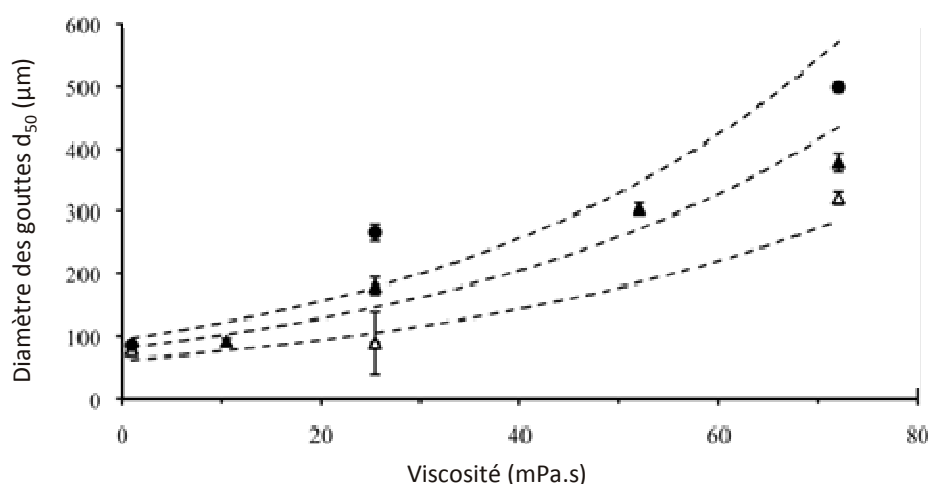


Figure IV.4. Influence de la viscosité du liquide sur le diamètre médian des gouttes (d_{50}) pour différentes tensions de surface (42 mN.m^{-1} (△), 49 mN.m^{-1} (▲), et 62.5 mN.m^{-1} (●)) avec une buse mono-fluide (0,66 mm de diamètre interne) à vitesse de sortie du liquide de $26,6 \text{ m.s}^{-1}$.

Une approche basée sur l'analyse dimensionnelle a été menée pour décrire mathématiquement la relation entre le diamètre médian et les paramètres du procédé et de formulation (Eq.IV.1) (Tableau IV.1). Le modèle proposé (Eq.IV.2) (Tableau IV.2) permet de décrire la taille des gouttes pulvérisées et ce pour une large gamme de conditions opératoires (vitesses du liquide comprises entre $15,4$ et $26,6 \text{ m.s}^{-1}$) et de propriétés physicochimiques (Tableau IV.3). Les essais ayant permis d'aboutir à ce modèle, ainsi que ceux ayant permis sa validation sont présentés dans la figure IV.5.

$$\frac{d_{50}}{L} = f \left(\begin{array}{l} \pi_1 = \frac{\rho_L}{L^{-1.5} g^{-0.5} \mu_G}; \pi_2 = \frac{\rho_G}{\rho_L}; \pi_3 = \frac{\mu_L}{\mu_G}; \pi_4 = \frac{\sigma}{L^{0.5} g^{0.5} \mu_G}; \pi_5 = \frac{S_G}{S_L}; \pi_6 = \frac{S_L}{L^2}; \\ \pi_7 = \frac{P_G}{L^{-0.5} g^{0.5} \mu_G}; \pi_8 = \frac{v_{liq}}{L^{0.5} g^{0.5}} \end{array} \right) \quad (\text{Eq.IV.1})$$

$$\frac{d_{50}}{L} = K_0 \pi_1^{\alpha_1} \pi_2^{\alpha_2} \pi_4^{\alpha_4} \pi_5^{\alpha_5} \pi_6^{\alpha_6} \pi_7^{\alpha_7} \exp(\beta_3 \pi_3) \exp(\beta_8 \pi_8) \quad (\text{Eq.IV.2})$$

Tableau IV.1. Définition des variables initiales et leurs quantités fondamentales utilisées dans l'analyse adimensionnelle de la pulvérisation du liquide.

<i>Variables dimensionnelles</i>	<i>Symbole</i>	<i>Quantités fondamentales</i>		
		M	L	T
Distance entre l'extrémité de la buse et le faisceau laser	L	0	1	0
Accélération de la pesanteur	g	0	1	-2
Viscosité du gaz	μ_G	1	-1	-1
Viscosité du liquide	μ_L	1	-1	-1
Densité du gaz	ρ_G	1	-3	0
Densité du liquide	ρ_L	1	-3	0
Tension de surface du liquide	σ_L	1	0	-2
Section de sortie du liquide	S_L	0	2	0
Section de sortie de gaz	S_G	0	2	0
Pression du gaz	P_G	1	-1	-2
Vitesse de sortie du liquide	v_{liq}	0	1	-1

Tableau IV.2. Définition des paramètres du modèle (Eq.IV.2) et leurs valeurs pour la buse mono-fluide.

Coefficients du modèle		Variables	Valeurs
K_0	-		0,023
α_1	Densité du liquide (π_1)		0,12
α_2	Densité du gaz (π_2)		0
β_3	Viscosité du liquide (π_3)		$4,34 \cdot 10^{-4}$
α_4	Tension superficielle du liquide (π_4)		1,17
α_5	Gas outlet area (π_5)		0
α_6	Section de sortie du liquide (π_6)		0
α_7	Section de sortie du gaz (π_7)		0
β_8	Vitesse de sortie du liquide (π_8)		-0,045

Tableau IV.3. Composition et propriétés physico-chimiques des liquides choisis (densité $\pm 0,02$, viscosité $\pm 5\%$).

Composition du liquide (w/w)			Densité	Tension superficielle	Viscosité
Eau	Ethanol	Glycérine	(kg/m^3)	(mN/m)	(mPa.s)
100	0	0	1000	72 (± 1.1)	1
96.5	3.5	0	998	62.5 (± 0.1)	1
91.3	9.7	0	984	49 (± 0.1)	1
81.8	18.2	0	973	41 (± 0.1)	1
35.6	4.4	60	1146	49 (± 0.1)	10.6
25	0	75	1197	65.3 (± 0.1)	25.5
23.3	4.4	72.3	1179	49 (± 0.2)	25.5
20.3	10	69.7	1158	39.7 (± 0.2)	25.5
15.9	4.4	79.7	-	48.3 (± 0.2)	51.9
15.2	0	84.8	1223	63.4 (± 0.1)	72
12.8	4.4	82.8	1205	48.4 (± 0.3)	72.7
10	10	80	1182	42.5 (± 0.4)	71.8

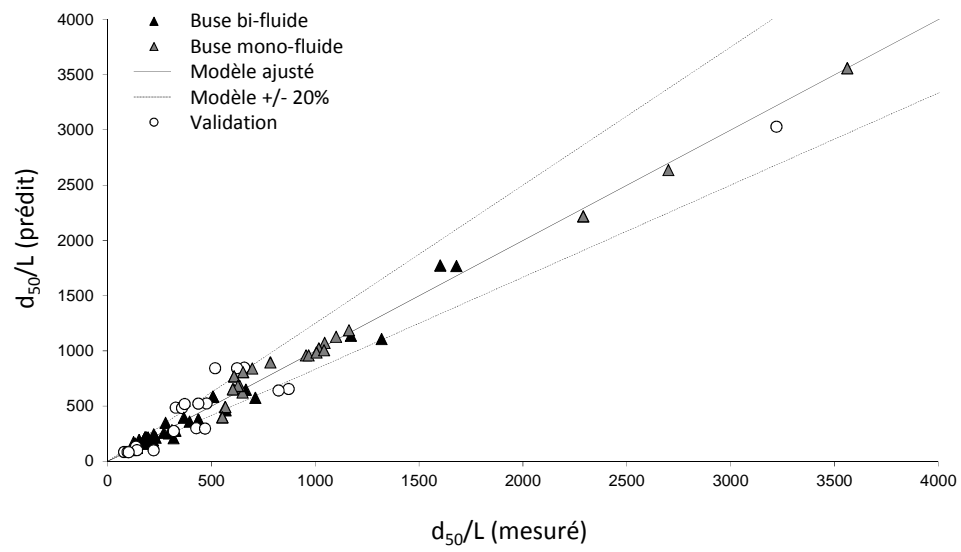


Figure IV.5. Diamètre des gouttes pulvérisées : modèle adimensionnel vs mesures expérimentales.

IV.1.2. Analyse des mécanismes d'agglomération de la semoule de blé dur

L'agglomération humide a été étudiée, d'après l'étude bibliographique, sur des poudres minérales et organiques pour des régimes d'écoulement collisionnels. Cette étude a permis d'établir des diagrammes et des modèles qui restent encore loin d'être appliqués à l'échelle industrielle. Cette deuxième partie du chapitre IV a ainsi pour objectif de mieux comprendre les mécanismes d'agglomération humide d'une poudre alimentaire, la semoule de blé dur, et de proposer un modèle plus simple pour décrire le mode d'association des particules de semoule. L'opération de malaxage/ mouillage de la semoule de blé génère des changements significatifs des paramètres granulométriques et texturaux du lit de poudre. L'étude originale du couplage entre l'évolution de la texture et de la taille des structures au cours de l'agglomération montre une relation qui peut être modelée par une loi puissance. Ce phénomène correspond à un mode d'association des particules de semoule suivant une morphogenèse fractale.

Ce travail a fait l'objet d'une publication : Saad M. Mohamad, **Barkouti A.**, Rondet E., Ruiz T., Cuq B., Study of agglomeration mechanisms of food powders: Application to durum wheat semolina. Powder Technology 208 (2):399-408, **2011**.

IV.1.2.1. Introduction

Les poudres céréalières sont utilisées comme matières premières dans la production de plusieurs produits alimentaires à base de céréale (nouilles, pâte ou couscous). Ces matières premières (y compris la semoule de blé dur) sont transformées en produits finis par des opérations unitaires successives. Dans le cas des produits alimentaires à base de céréale, l'opération de mouillage/malaxage constitue, généralement, la première étape dans leur procédé de fabrication. Cette étape d'agglomération humide, est nécessaire pour obtenir une bonne hydratation des composants de blé, pour initier les mécanismes de structuration des produits et permettre ainsi d'obtenir des produits partiellement structurés désignés sous le nom de pâte friable.

Les conditions opératoires de l'étape de mouillage/malaxage affectent considérablement le comportement technologique de la masse humide dans les étapes ultérieures du procédé et contribuent ainsi à la qualité finale du produit. Par exemple, dans le cas particulier de la production de couscous à partir de la semoule de blé dur, les mécanismes d'agglomération

conditionnent : (i) les caractéristiques des agglomérats humides obtenus (distribution de taille, densité, forme, etc.) qui contribuent à la qualité finale des grains de couscous. (ii) l'efficacité de la ligne de production du couscous car cette étape peut générer de larges quantités de recyclage (Cuq et Abecassis, 2012).

L'agglomération des particules initiales de la semoule de blé dur nécessite l'apport d'une quantité spécifique d'eau et d'énergie mécanique afin de former des agglomérats stables et de la taille recherchée. Il suffit ainsi d'apporter une énergie mécanique relativement faible pour malaxer la masse poudre-eau, homogénéiser l'eau au sein des particules et favoriser la croissance des agglomérats.

Cependant, le contrôle du procédé de mouillage/malaxage reste en grande partie dépendant du savoir faire des opérateurs.

Les mécanismes d'agglomération humide des poudres ont été décrits dans de nombreux travaux. Dans le cas de régimes contrôlés par la goutte, l'agglomération humide est décrite comme étant la succession de trois phases : mouillage et nucléation, consolidation et coalescence, usure et rupture (Iveson *et al.*, 2001 ; Yu *et al.*, 1995 ; Kristensen, 1996 ; Podczek et Wood, 2003). Par contre, les mécanismes d'agglomération des poudres céréaliers (semoule et farine) ne sont pas beaucoup abordés (Landillon *et al.*, 2008). Ceci peut être attribué à la réactivité de surface des particules de semoule de blé qui pourrait générer un gonflement des particules, une solubilisation des composants du blé et la formation potentielle d'un réseau de macromolécules à partir des interactions protéiques (Hébrard *et al.*, 2003). Cependant, l'étude des mécanismes de croissance et des modifications texturales observés durant l'agglomération humide des poudres biologiques a été récemment initiée (Saad *et al.*, 2009 ; Rondet *et al.*, 2009).

Ce travail a pour objectif d'étudier plus précisément les mécanismes d'agglomération de la semoule de blé dur (matière première principale de la production de couscous et des pâtes) durant le procédé de mouillage/malaxage. Les expériences ont été menées à différentes teneurs en eau pour évaluer les modifications de distribution de taille et des paramètres morphologiques des éléments agglomérés. Ce travail cherche à étudier plus précisément la croissance et les modifications de la fraction volumique solide des éléments agglomérés durant le procédé d'agglomération humide.

IV.1.2.2. Matériels et méthodes

IV.1.2.2.1. Agglomération humide

L'agglomération humide de la semoule de blé dur a été menée dans les conditions décrites précédemment (cf. matériels et méthodes) avec le malaxeur à faible taux de cisaillement.

IV.1.2.2.2. Limite de plasticité d'Atterberg

La limite de plasticité (w_p) est définie par la teneur en eau à partir de laquelle un échantillon maintient la déformation imposée (Atterberg, 1911). Elle détermine la transition entre l'état solide et l'état plastique. La méthode utilisée pour déterminer la limite de plasticité de la semoule de blé dur est décrite par la Norme française (1993) et correspond à la teneur en eau minimale permettant à un échantillon cohésif de former un rouleau non fissuré de 3 mm de diamètre et de 10 cm de longueur. Pour la semoule de blé dur, elle est égale à 0,59.

IV.1.2.2.3. Observations au MEB

Les différentes structures existantes initialement ou obtenues après mouillage (particules initiales de la semoule, nuclei, agglomérats et morceaux de pâte) ont été observées par microscopie électronique à balayage (JSM-T2000, JEOL, Tokyo, Japan). Les images MEB ont été prises après séchage des agglomérats et des morceaux de pâte et également de leurs coupes transversales afin d'observer leur structure interne.

Les échantillons prélevés à chaque essai ont été placés sur une résine et recouverts d'une fine couche d'or pour les rendre conducteurs. Pour chaque échantillon examiné, trois images sont prises pour différentes positions et grossissements.

IV.1.2.3. Résultats

Les mécanismes d'agglomération de la semoule de blé dur ont été étudiés à deux échelles d'observation : (i) échelle du lit vrac pour déterminer l'effet de l'ajout d'eau sur les changements des caractéristiques du lit ; (ii) échelle des grains pour identifier les modifications structurales et proposer des mécanismes susceptibles de décrire le comportement de la semoule de blé dur au cours de l'opération de mouillage/malaxage.

IV.1.2.3.1. Impact de l'ajout d'eau à l'échelle du lit vrac

Le mouillage et le malaxage de la semoule de blé dur induit des mécanismes d'agglomération qui se traduisent par une modification importante des propriétés de la poudre en particulier une évolution du diamètre médian avec l'augmentation de la teneur en eau (Figure IV.6).

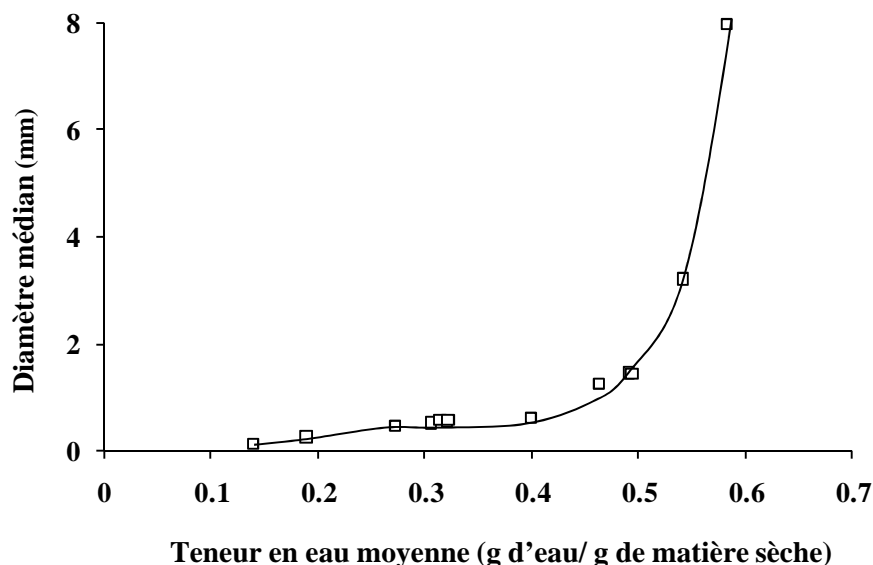


Figure IV.6. Evolution du diamètre médian (d_{50}) de la semoule de blé dur au cours du mouillage/malaxage en fonction de la teneur en eau du lit ($w_{lit\ vrac}$).

Comme prévu, l'augmentation de la teneur en eau de 0,11 ($w_{lit\ vrac}$: teneur en eau moyenne du lit) à 0,60 induit une croissance significative du diamètre médian (d_{50}) des structures du lit (Figure IV.6). Au-delà de 0,60, des morceaux de pâte apparaissent dans le milieu.

La relation décrivant l'impact de la quantité d'eau ajoutée sur le diamètre médian n'est pas linéaire. En effet, la croissance du diamètre médian s'effectue en deux étapes séparées par une valeur critique de teneur en eau du lit de l'ordre de 0,50. Pour les teneurs en eau inférieures, les diamètres croissent modérément (de 0,3 à 1,2 mm), étape suivie par une croissance brutale des diamètres. Les distributions granulométriques des particules dans le lit vrac présentent des tendances similaires pour les différentes teneurs en eau (Figure IV.7). Pour les faibles teneurs en eau (< 0.23), le milieu se compose exclusivement d'éléments de petites tailles. Pour les mouillages suivants, on observe un déplacement des courbes vers les tailles supérieures. Ce déplacement est progressif pour des teneurs en eau moyennes comprises entre 0,19 et 0,49.

Pour les teneurs en eau $w_{lit\ vrac} = 0,49 - 0,54$, le brusque saut observé manifeste l'apparition brutale d'éléments de taille très élevée.

Parallèlement à l'évolution granulométrique, le milieu subit également au cours du mouillage une variation de ses paramètres texturaux qu'il est possible d'identifier sur un diagramme hydro-textural, représentant l'évolution de la fraction volumique solide du milieu considéré en fonction de la teneur en eau du lit ($\phi_{lit\ vrac}$) (figure IV.8).

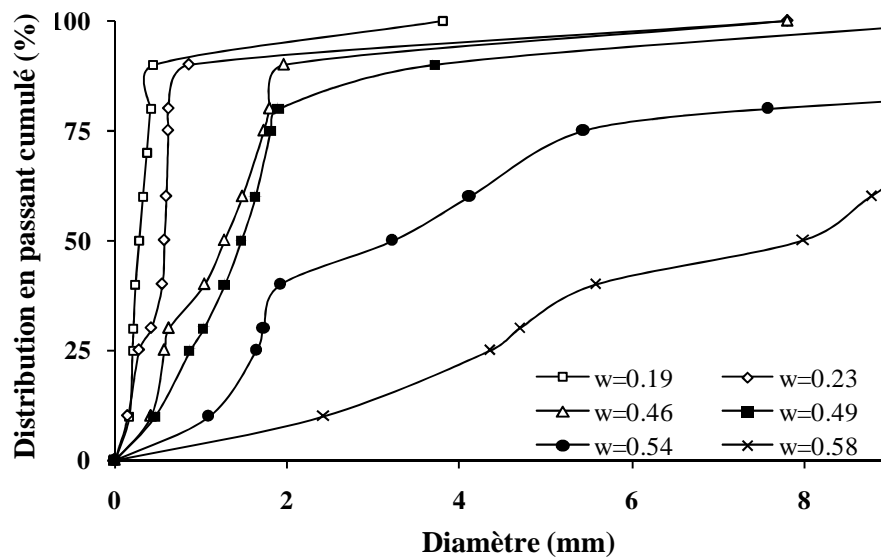


Figure IV.7. Impact de la teneur en eau moyenne ($w_{lit\ vrac}$) sur la distribution de taille de la semoule de blé dur après mouillage/malaxage.

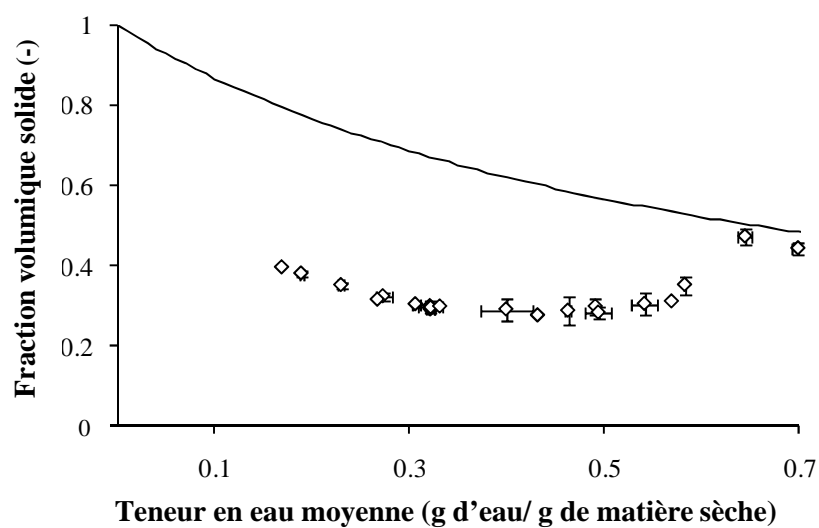


Figure IV.8. Impact de la teneur en eau moyenne ($w_{lit\ vrac}$) sur la fraction volumique solide du lit vrac ($\phi_{lit\ vrac}$) (\diamond).

La fraction volumique solide de la semoule de blé dur ($\phi_{lit\ vrac}$) mesurée expérimentalement avant mouillage (teneur en eau initiale de 0,11 environ) est égale à 0,43. Pour cette même teneur en eau, la fraction volumique solide assurant la saturation du lit serait de 0,86 (cf. Eq.III.5) (Figure IV.8). Les particules de semoule native sont des structures non poreuses (Hébrard *et al.*, 2003). En comparant la valeur expérimentale de la fraction volumique solide du lit de semoule ($\phi_{lit\ vrac} = 0,43$) à celle obtenue à saturation ($\phi_{lit\ vrac\ à\ saturation} = 0,86$), on note que le système granulaire comprend une porosité intergranulaire importante, non saturée en eau. Le volume du lit inclut ainsi un volume important d'air voisin de : $V_{Air\ lit\ vrac} \sim 0,50 V_{lit\ vrac}$.

Pour les valeurs de teneurs en eau du lit comprises entre 0,11 et 0,40, l'ajout d'eau induit une diminution importante de la fraction volumique solide du lit qui passe de 0,43 à une valeur minimale de 0,28 (Figure IV.8). Cette diminution peut être expliquée par : (i) la formation de couches supplémentaires d'eau liées pouvant générer des phénomènes de répulsions électrostatiques entre les particules et les structures formées, (ii) une distribution granulométrique plus étroite des éléments constituant le lit. Pour les teneurs en eau comprises entre 0,40 et 0,65, l'ajout d'eau induit une augmentation importante de la fraction volumique solide du lit (de 0,28 à 0,47) (Figure IV.8), cette dernière valeur l'amenant dans un état quasiment saturé. Pour les teneurs en eau élevées ($> 0,65$), la semoule de blé dur forme des morceaux de pâte et finalement un milieu continu. Le lit de poudre contient moins d'air piégé entre les particules et/ou à l'intérieur des structures agglomérées que précédemment ($V_{Air\ lit\ vrac} = 0,06 V_{lit\ vrac}$, à teneur en eau $w_{lit\ vrac} = 0,65$). Cependant, l'eau ne remplit pas tous les vides existants, l'air reste piégé à l'intérieur des structures. Son élimination pourrait être possible lors d'expériences réalisées sous des conditions de vide.

Pour des teneurs en eau entre 0,65 et 0,75, des morceaux de pâte se forment avec l'ajout d'eau et vont progressivement se saturer en eau.

III.1.2.3.2. Impact de l'ajout d'eau à l'échelle des particules

Afin d'étudier l'impact de l'ajout d'eau sur les mécanismes d'agglomération de la semoule de blé dur à l'échelle des particules, des photos en microscopie électronique de balayage (MEB) ont été réalisées. Elles cherchent à analyser les différentes structures générées par les mécanismes d'agglomération en fonction de la teneur en eau pendant l'étape de mouillage/malaxage. Il s'agit d'identifier les différents types d'association (en termes de taille et/ou de structure) obtenus à partir des particules initiales. Les images MEB ont été prises sur

un nombre important d'échantillons collectés immédiatement après l'étape de mouillage /malaxage pour différentes teneurs en eau. Comme le montrent les images MEB, il est possible d'identifier quatre types d'éléments constitutifs au sein du mélange (Figure IV.9) :

a) Des particules de petite taille ($\varnothing \approx 0,2\text{mm}$) observées majoritairement dans le lit pour des teneurs en eau faibles ($w_{lit\ vrac}$ de 0,15 à 0,25) (Figure IV.9A). Ces petites particules sont identifiées comme étant de la semoule native. Ces particules présentent une surface lisse avec une forme irrégulière. Cet aspect provient de l'opération de broyage des grains de blé dur qui se brisent au niveau des zones de faiblesse du grain localisées le long de la membrane cellulaire ou au niveau des granules d'amidon et des protéines. Ceci conduit à des particules de semoule qui présentent des plans lisses et d'autres plus rugueux (Landillon *et al.*, 2008).

b) Des structures, de diamètre apparent compris entre 0,6 mm et 1mm (Figure IV.9B), sont observées dans le mélange pour des teneurs en eau intermédiaires ($w_{lit\ vrac}$ de 0,25 à 0,40). Ces structures sont générées par l'association des particules natives de la semoule de blé dur. Elles sont considérées comme étant des nuclei obtenus par l'association de particules natives de semoule de blé avec des gouttes d'eau pendant l'étape de mouillage (Iveson *et al.*, 2001). L'aspect de surface des nuclei formés permet d'identifier l'assemblage des particules initiales de semoule dont l'angularité est conservée (figure IV.9B).

Malgré le séchage des échantillons avant la réalisation des images MEB celles-ci fournissent des informations sur le niveau des interactions entre les particules. Dans la figure IV.9C (grossissement de la figure IV.9B), on peut observer des nuclei, formés par l'adhésion des particules natives de la semoule. L'assemblage généré grâce à l'apport de liquide liant est dû à l'action des ponts capillaires qui permettent après séchage l'expression des forces de frottement coulombiennes maintenant la stabilité de l'édifice.

c) Des associations de nuclei par coalescence forment des agglomérats de forme irrégulière et de plus grande taille avec un diamètre apparent compris entre 1 et 3 mm (Figure IV.9D). Ces structures sont observées pour des teneurs en eau élevées ($w_{lit\ vrac}$ compris entre 0,40 et 0,55). La coalescence des nuclei s'accompagne de modifications dans les mécanismes de cohésion entraînant des changements physiques et chimiques observées au niveau de la microstructure de ces agglomérats (Figure IV.9D et E). Les agglomérats présentent une structure externe (Figure IV.9D) différente de celle observée pour les nuclei (Figure IV.9B). Il

est possible d'observer une nette diminution de l'angularité des particules natives qu'il est encore possible de distinguer. Le gonflement des particules sous l'effet de l'absorption d'eau, ainsi que des phénomènes de dissolution de certains constituants solubles de la semoule (protéine, polysaccharides) pourraient être responsables de cet aspect de surface. Afin d'observer la microstructure interne, des agglomérats ont été séchés et tranchés avant la prise d'images MEB (Figure IV.9E). La structure interne des agglomérats présente presque le même aspect que leur surface externe. Les particules initiales de semoule sont érodées. On observe également un léger gonflement des particules avec la présence de ponts « solides » entre elles. Ces modifications pourraient être liées à la réactivité de la semoule de blé dur en présence d'eau. La stabilité interne des agglomérats pourrait être assurée par les ponts capillaires (comme pour les nuclei) lors de leur mouillage et par les interactions biochimiques (réseau de polymères protéiques ou saccharidiques enchevêtrés) susceptibles de générer des ponts solides après leur séchage.

d) Des morceaux de pâtes de taille supérieure à 4- 6mm (Figure IV.9F) sont observés dans le lit pour des teneurs en eau élevées ($w_{lit\ vrac} > 0,55$). Ces morceaux de pâte sont les structures les plus grosses que l'on peut observer dans le lit juste avant la formation d'une masse pâteuse continue pour une teneur en eau moyenne supérieure à 0,65. L'état de surface des morceaux de pâte est sensiblement le même que celui des agglomérats, on distingue à la fois les particules natives érodées et les nuclei. L'agencement des éléments semble cependant nettement moins bien ordonné que dans le cas des agglomérats. La microstructure interne des morceaux de pâtes observée dans les images MEB (Figure IV.9G) semble être constituée par une matrice continue pour laquelle il n'est plus possible d'identifier les particules natives. Des interactions biochimiques entre les composants de blé sont supposées susceptibles de générer la structure interne continue des morceaux de pâte.

Les morceaux de pâte constituent une « structure de transition » entre les agglomérats et la pâte continue.

A l'échelle des particules, le mouillage et le malaxage de la semoule de blé induit des mécanismes d'agglomération qui se traduisent par un remaniement de la proportion des 4 populations granulométriques recensées (Figure IV.10) définies selon leur taille et leur structure. Pour les faibles teneurs en eau ($w_{lit\ vrac} < 0,16$), le malaxage n'a pas eu d'effet sur la distribution de taille des particules. Le lit est composé de petites particules (diamètre $< 0,315$)

et de quelques petites structures ($0,315 \text{ mm} < \text{diamètre} < 0,63 \text{ mm}$). L'augmentation de la teneur en eau moyenne ($w_{lit \text{ vrac}} > 0,16$), se traduit par une diminution continue de la proportion d'éléments les plus petits (diamètre $< 0,315\text{mm}$) jusqu'à leur disparition complète pour $w_{lit \text{ vrac}} > 0,47$. Cette diminution de la proportion des petits éléments est associée à l'apparition d'autres plus gros.

De la teneur en eau 0,16 à 0,27, la fraction de taille comprise entre 0,315 et 0,63mm croît modérément jusqu'à atteindre un maximum (Figure IV.10). Cette fraction doit correspondre essentiellement à des nuclei (Figure IV.9B). Pour les teneurs en eau comprises entre 0,27 et 0,60, on observe une décroissance continue de cette fraction jusqu'à sa disparition.

Les entités de taille intermédiaire (entre 0.63 et 2 mm) sont considérées comme pouvant être encore des nuclei (Figure IV.9B) ou des agglomérats (Figure IV.9D). Dès la teneur en eau supérieure à 0,16, cette population augmente de façon continue jusqu'à atteindre un maximum pour une teneur en eau de 0,50 (Figure IV.10). Au-delà de 0,50, on observe une diminution nette de cette fraction jusqu'à leur disparition complète pour des teneurs en eau moyennes aux environs de 0,59.

La proportion de grosses structures (diamètre $> 2 \text{ mm}$) augmente également dans le lit vrac (Figure IV.10). Il s'agit de gros agglomérats (Figure IV.9D) et de morceaux de pâte (Figure IV.9F). Ces sont observées dès le début pour un $w_{lit \text{ vrac}} > 0,27$. Leur proportion augmente lentement avec l'augmentation de la teneur en eau jusqu'à une teneur en eau $w_{lit \text{ vrac}} = 0,47$. Au-delà, on observe une augmentation rapide de la quantité de ces structures jusqu'à $w_{lit \text{ vrac}}$ de 0,60, où elles deviennent les composants uniques du lit.

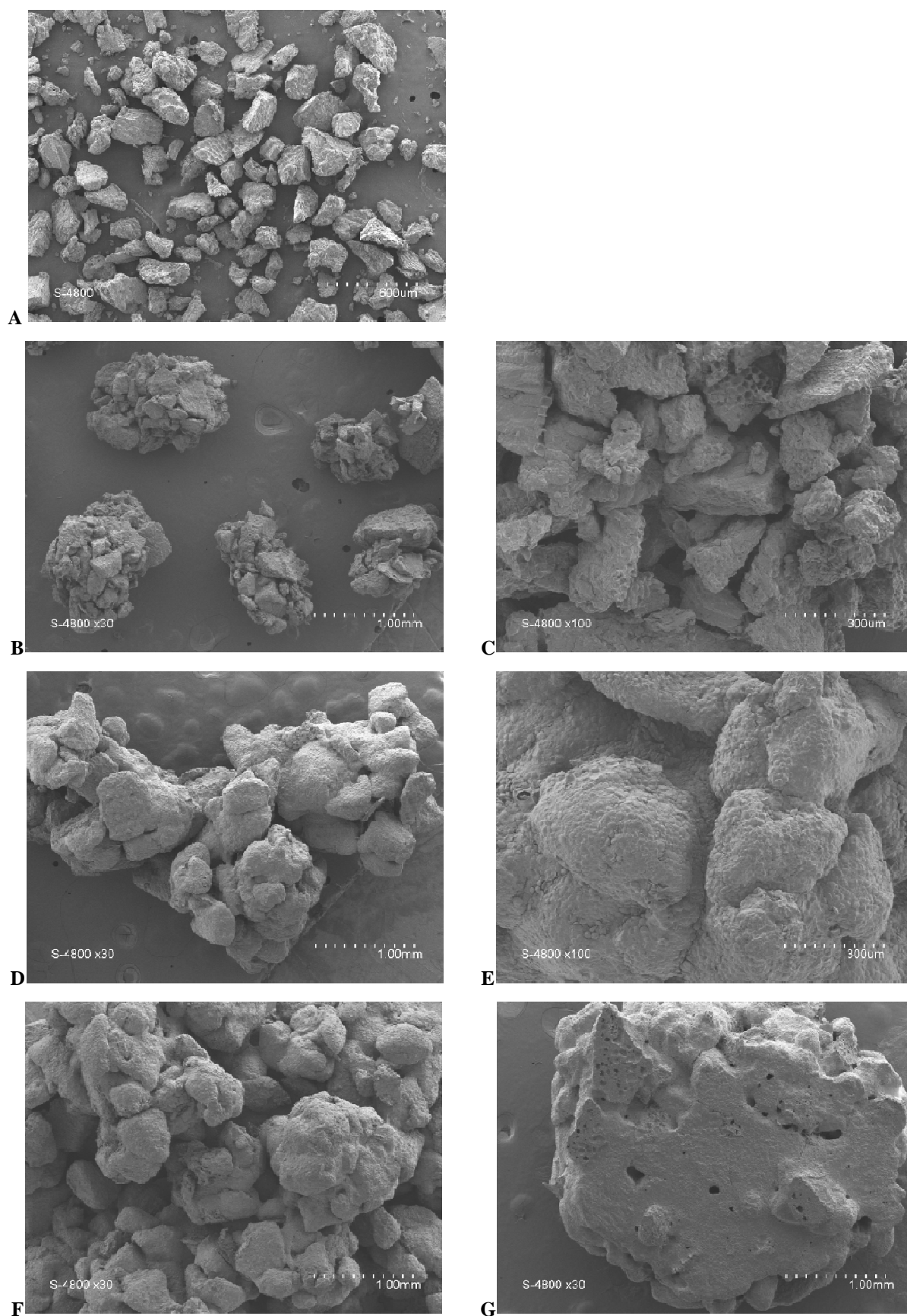


Figure IV.9. Images au MEB des particules natives de la semoule de blé dur (A) et des structures formées par le procédé de mouillage/malaxage: nuclei (B, C), agglomérats (D, E), et morceaux de pâte (F, G).

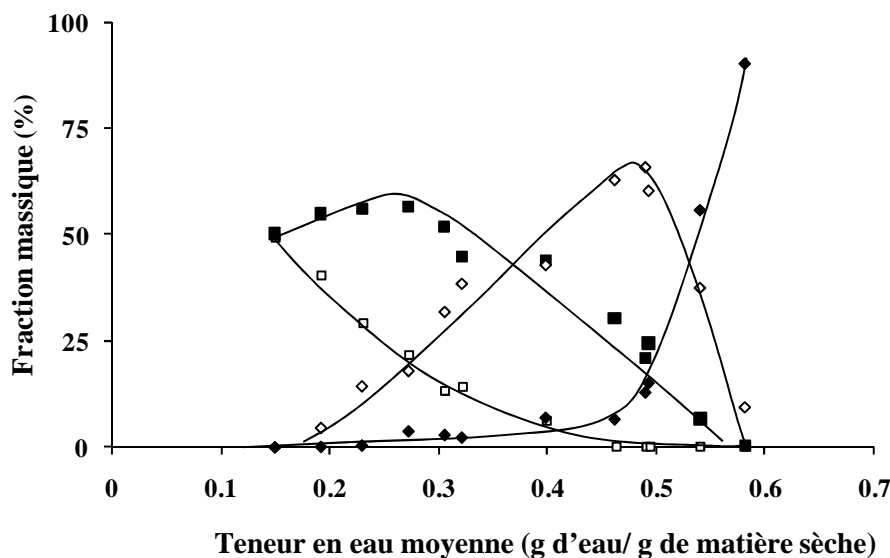


Figure IV.10. Impact de la teneur en eau moyenne ($w_{lit\ vrac}$) sur la proportion massique des quatre fractions granulométriques ($\square < 0,310$ mm; $0,315$ mm $< \blacksquare < 0,63$ mm, $0,63$ mm $< \diamond < 2$ mm, 2 mm $< \blacklozenge$) des structures formées par le procédé de mouillage/malaxage de la semoule de blé dur.

La description des mécanismes d'agglomération des particules prend en compte la teneur en eau réelle des structures formées ($w_{particule}$) analysés en fonction de la teneur en eau du lit vrac (Figure IV.11). Lorsqu'on augmente la quantité d'eau ajoutée ($w_{lit\ vrac}$ de 0,11 à 0,59), on observe que la teneur en eau des petites structures (comprises entre 0,315 et 0,63 mm) et des structures de taille intermédiaire (comprises entre 0,63 et 2 mm) augmentent linéairement et proportionnellement à la teneur en eau du lit vrac. Ceci est en accord avec une distribution homogène, entre ces structures, de l'eau ajoutée dans le lit. En outre, la teneur en eau des grosses structures (>2 mm) est très élevée ($w_{particule}$ entre 0,48 et 0,58) et quasiment constante quel que soit la quantité d'eau ajoutée à l'échelle du lit. Par ailleurs, on remarque que le procédé de mouillage/malaxage génère une disparité de la distribution de la teneur en eau au sein des différents types de structures présentes dans le lit. Pour une teneur en eau du lit donnée, des structures très humides (grosses structures) peuvent coexister avec des structures de faible teneur en eau (petites structures et structures de taille intermédiaire). La teneur en eau moyenne (à l'échelle du lit vrac) est donc un critère représentatif du « spectre » de teneur en eau du lit dont la valeur peut être éloignée des valeurs de teneur en eau des structures proches des particules natives ou proches de la pâte.

La description des mécanismes d'agglomération à l'échelle des particules, repose également sur l'étude de la fraction volumique solide des différentes structures agglomérées (ϕ_a).

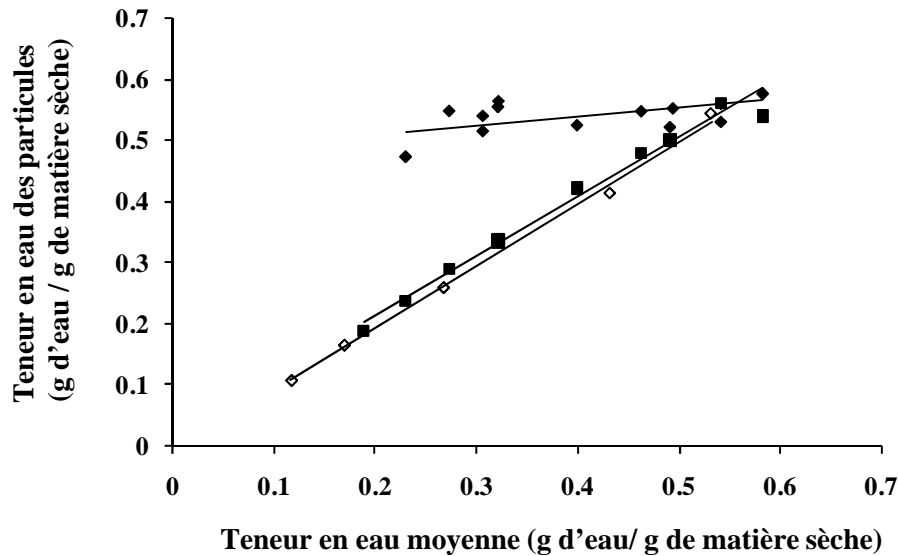


Figure IV.11. Impact de la teneur en eau moyenne ($w_{lit\ vrac}$) sur la teneur en eau des différentes structures en fonction de leur taille ($0,315\text{ mm} < \blacksquare < 0,63\text{ mm}$, $0,63\text{ mm} < \diamond < 2\text{ mm}$, $2\text{ mm} < \blacklozenge$).

Les valeurs de la fraction volumique solide des structures de tailles intermédiaires (comprises entre 0,63 et 2 mm) et des grosses structures ($> 2\text{ mm}$) sont présentées en fonction de la teneur en eau réelle des particules ($w_{particule}$) dans le diagramme hydro-textural (Figure IV.12). Pour les petites structures ($0,315\text{ mm} < \text{diamètre} < 0,63\text{ mm}$), il était difficile de mesurer expérimentalement leur fraction volumique solide par la lecture du déplacement de la paraffine.

Malgré une légère variabilité dans les résultats expérimentaux, nous avons observé que les fractions volumiques solides des structures agglomérées (ϕ_a) sont localisées sous la courbe de saturation pour les faibles teneurs en eau (de l'air est présent, piégé dans ces structures). Quand la teneur en eau augmente, les valeurs de la fraction volumique solide tendent à rejoindre la courbe de saturation (l'eau tend à remplacer l'air à l'intérieur des structures).

La différence entre la valeur de la fraction volumique solide de chaque structure et la courbe de saturation ($\Delta\phi$) est due à la présence de la phase gazeuse. Pour les faibles teneurs en eau, cette différence est importante correspondant à un volume relatif élevé de la phase gazeuse ($V_{Air\ a} = 0,18\ V_a$) à l'intérieur des structures agglomérées. Cette différence tend à diminuer

avec l'augmentation de la teneur en eau. A $w_{particule} = 0,45$, la fraction volumique solide des grosses structures ($\phi_a = 0,57$) est au dessous de la courbe de saturation ($\phi_{a\text{ Saturation}} = 0,59$). Dans ce cas, le volume relatif de l'air résiduel à l'intérieur des structures est faible ($V_{Air\ a} = 0,04 V_a$). Les fractions volumiques solides des structures deviennent égales à celles de structures saturées quand leur teneur en eau atteint la valeur de 0,58 ($V_{Air\ particule} = 0$).

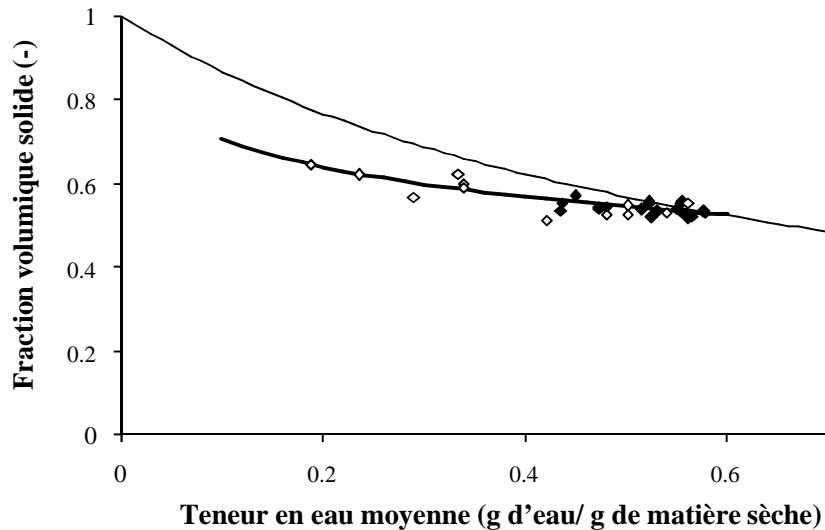


Figure IV.12. Evolution de la fraction volumique solide (ϕ_a) en fonction de la teneur en eau des structures ($w_{particule}$) formées ($0,63\text{ mm} < \diamond < 2\text{ mm}$, $2\text{ mm} < \blacklozenge$) et modèle (ligne continue: —) selon l'Eq. IV.4.

IV.1.2.4. Discussion

Ce travail propose une description expérimentale des mécanismes d'agglomération induits par le mouillage/malaxage de la semoule de blé dur. Les mécanismes d'agglomération sont décrits à deux échelles : échelle des particules (Figures IV.9-12) et échelle du lit vrac (Figures IV.6-8).

➤ A l'échelle du lit vrac

Les modifications de la fraction volumique solide du lit de semoule en fonction de sa teneur en eau ont été comparées à la courbe de saturation au sein du diagramme hydro-textural (Figure IV.8). Les variations texturales observées à l'échelle du lit répondent à une

phénoménologie non aléatoire (Ruiz *et al.* 2005 ; Rondet *et al.*, 2008 ; Rondet *et al.*, 2009). Ce phénomène de texturation a été initialement décrit pour des poudres à réactivité de surface restreinte à la seule capillarité (la cellulose microcristalline, le kaolin et le phosphate de calcium) par la succession de trois phases distinctes : foisonnement, densification et dilution. La mise en évidence de ce phénomène pour des poudres céréaliers manifestant une réactivité supposée plus « irréversible » sur des temps caractéristiques plus long avec le liquide liant (hydratation, gonflement et solubilisation partielle) représente une extension de son domaine d'application tendant à montrer sa capacité de description lorsque le temps propre de la réactivité de surface est compatible à celui de l'opération. Au cours du mouillage, la fraction volumique solide du milieu décroît dans un premier temps avec l'augmentation de la teneur en eau (phénomène de foisonnement). A l'issue de cette première phase, pour des teneurs en eau moyennes voisines de 0,4, intervient la phase de densification. Cette dernière est d'abord progressive jusqu'à la limite de plasticité puis devient brutale au delà de cette teneur en eau de transition qui marque la prise en masse du milieu et la formation de morceaux de pâte. La dernière phase du phénomène de texturation, la dilution, intervient ensuite et se manifeste par une diminution de la fraction volumique solide du milieu, la pâte se saturant progressivement au cours des mouillages successifs.

L'ajout d'eau au cours de malaxage de la semoule induit des modifications importantes de la distribution de taille (Figures IV.6 et IV.7) et des caractéristiques des structures générées (Figures IV.8-12). Les résultats conduisent à supposer deux mécanismes de croissance Ils sont basés sur le changement d'allure de la courbe d'évolution du diamètre médian des structures en fonction de la teneur en eau du lit vrac (Figure IV.6). L'analyse des images en microscopie électronique à balayage (Figure IV.9) a permis d'observer 4 types de structures (particules natives de semoule, nuclei, agglomérats et morceaux de pâte) au cours du malaxage et de mouillage de la semoule.

Ces résultats montrent ainsi que le milieu n'est pas homogène. La distribution de la quantité d'eau ajoutée au sein des différents types de structures formées dans le lit pouvant être hétérogène, il est difficile d'associer directement la quantité d'eau ajoutée (à l'échelle du lit vrac) à la teneur en eau théorique pour la transition physique (à l'échelle des particules).

L'étude des caractéristiques texturales des structures du milieu et leur localisation au sein du diagramme hydro-textural (Figure IV.12) a permis de mettre en évidence les processus de nucléation, coalescence et formation de pâte pour la semoule de blé dur.

➤ *A l'échelle des particules*

La première étape est la nucléation durant laquelle les particules natives s'associent entre elles en présence de gouttes d'eau pour former des nuclei. Comme l'agglomération a été conduite avec un flux d'atomisation adimensionné faible ($\psi_a = 0,2$), la nucléation est considérée comme étant le principal mécanisme impliqué à faible teneur en eau ($0,16 < w_{lit\ vrac} < 0,35$) (Figure IV.10). Elle est décrite comme étant la formation instantanée des nuclei durant la pulvérisation des gouttes d'eau sur le lit des particules. La stabilité des entités formées est supposée uniquement assurée par des mécanismes physiques « rapide » au regard du temps de l'opération. Ce sont les ponts liquides entre les particules de semoule qui sont considérés principalement responsables de la stabilité de la structure des nuclei. Quant aux mécanismes chimiques (liés à la composition du blé), ils semblent ne pas intervenir à ce niveau étant donné l'aspect des particules liées au sein des nucléi, identique à celui des particules de semoule native (Figure IV.9). Ce résultat peut être illustré par le fait que pour des temps d'agglomération « courts », l'agrégation de la semoule est comparable à celle du sable.

Les dimensions des nuclei observés par MEB sont de 0,6 à 1 mm (Figure IV.9). A partir des valeurs mesurées expérimentalement pour des faibles teneurs en eau ($w_{particule} = 0,18$) (Figure IV.12), la quantité d'air inclus dans les nuclei est estimée à presque 18% de leur volume ($V_{air\ particule} = 0,18 V_{particule}$). Cette valeur reste approximative, n'ayant pu strictement séparer les nuclei et les petits agglomérats.

La deuxième étape est la formation et la croissance par coalescence des agglomérats à partir des nuclei. Il s'agit du principal mécanisme ayant lieu à des teneurs en eau intermédiaires ($0,35 < w_{lit\ vrac} < 0,50$) (Figure IV.10). Les dimensions des agglomérats sont estimées, d'après les images MEB, entre 1 et 3 mm (Figure IV.9). Les nuclei s'associent par coalescence pour former des agglomérats dont la taille dépend du nombre de nucléi (Figure IV.9). Les mécanismes de coalescence impliquent non seulement des mécanismes physiques d'adhésion entre les nuclei mais également des modifications biochimiques supposés de part l'aspect externe des agglomérats différent de celui des particules natives. Les mécanismes physiques d'adhésion (ponts capillaires entre les nuclei) contribuent à la formation de la structure interne des agglomérats (Figure IV.9). Pendant la coalescence, la teneur en eau des nuclei est supposée suffisamment élevée pour générer l'adhésion de deux nuclei en contact et des mécanismes biochimiques peuvent intervenir (Figure IV.9). La semoule de blé dur est capable

d'absorber une grande quantité d'eau (Hébrard *et al.*, 2003), son hydratation (en particulier celle de l'amidon et des protéines) pourrait faire diminuer la température de transition vitreuse et faire ainsi passer les polymères de l'état vitreux (faible teneur en eau) à l'état caoutchoutique (teneur en eau élevée). A l'état vitreux, les polymères sont figés, l'état caoutchoutique leur donne un degré de mobilité favorisant les interactions et les déformations plastiques. Cette transition pourrait être impliquée dans le cas de la semoule lors de l'agglomération.

La troisième phase de l'agglomération correspond à la percolation des morceaux de pâte à l'échelle du bol du malaxeur. Cette transformation se manifeste par une augmentation importante de la taille des particules et par des modifications biochimiques avec la formation partielle de structures pâteuses à l'intérieur de ces particules. Quant au diamètre apparent des ces structures pâteuses, il est estimé, à partir des images MEB, à 4-6 mm (Figure IV.9). Les mécanismes de percolation sont supposés être les principaux mécanismes impliqués à des teneurs en eau élevées ($0,50 < w_{lit\ vrac}$) (Figure IV.10). Ces derniers pourraient être décrits comme étant la formation de très grosses structures par hydratation et adhésion (Figure IV.9). Le phénomène de percolation peut être associé à une déformation mécanique des gros agglomérats à une teneur en eau équivalente à la limite de plasticité (Rondet *et al.*, 2009 ; Saad *et al.*, 2009). Dans le cas de la semoule de blé dur, la limite de plasticité est égale à 0,59. Ainsi, les mécanismes de percolation sont observés lorsque les structures sont complètement saturées pour un $w_{particule}$ de 0,58 (Figure IV.12).

La percolation conduit à un système pâteux continu pour une teneur en eau moyenne au environ de 0,60 -0,65, supérieure à la limite de plasticité de la semoule Selon les travaux de Wauters *et al.* (2002) et Saleh *et al.* (2005), la formation des structures pâteuses commence quand la fraction des petites particules devient négligeable.

Durant les mécanismes d'agglomération, les agglomérats deviennent de plus en plus gros et se saturent progressivement avec l'augmentation de la teneur en eau. Les mesures de ϕ_a et de $w_{particule}$ et la relation existant entre ces deux paramètres en plus du degré de saturation des structures (S_a) (Eq.III.1) permettent de tracer l'évolution de S_a en fonction de la teneur en eau (Figure IV.13). La saturation progressive des structures agglomérées avec l'augmentation de la teneur en eau peut être modélisée par une loi en puissance simple (Eq. IV.3)

$$S_a = \left(\frac{w}{w_{sat}} \right)^n \quad \forall 0,11 \leq w \leq 0,58 \quad (\text{Eq.IV.3})$$

Le modèle en loi de puissance s'accorde bien avec les données expérimentales ($R^2=0,89$) sur l'intervalle de teneur en eau $0,11 \leq w_{particule} \leq 0,58$. Les paramètres calculés du modèle sont $w_{particule \text{ Saturation}} = 0,58$ et $n = 0,57$. A $w_{particule} > 0,58$, les agglomérats sont quasiment à saturation et $S_{particules} = 1$. En incluant l'équation IV.3 dans l'équation III.4, la fraction volumique solide des agglomérats ϕ_a devient dépendante d'un seul paramètre : la teneur en eau (Eq. IV.4) :

$$\phi_a = \frac{1}{1 + d_s^* \frac{w}{S_a}} = \frac{1}{1 + d_s^* w_{sat}^n w^{1-n}} \quad (\text{Eq.IV.4})$$

Quand on trace l'équation IV.4 dans le diagramme hydro-textural illustrant l'évolution de ϕ_a en fonction de la teneur en eau (Figure IV.12), on remarque que l'équation IV.4 corrèle bien ($R^2 = 0,86$) avec les résultats expérimentaux.

L'observation des images MEB (Figure IV.9) avec les modifications observées dans l'évolution de la fraction volumique solide en fonction de la teneur en eau (Figure IV.12) ont permis de suggérer que la croissance des structures s'effectue par des mécanismes de nucléation et de coalescence. Les agglomérats sont alors générés par l'association des nuclei par des itérations successives. Cet auto-assemblage des nuclei permet la formation des agglomérats, dont la taille augmente par coalescences successives.

L'étude de l'influence de la quantité d'eau ajoutée sur la taille des structures (Figure IV.6) et leur fraction volumique solide (Figure IV.12) a permis de déduire la relation entre la fraction volumique solide et le critère de taille des particules (d_{10} , d_{20} , d_{50} , etc.).

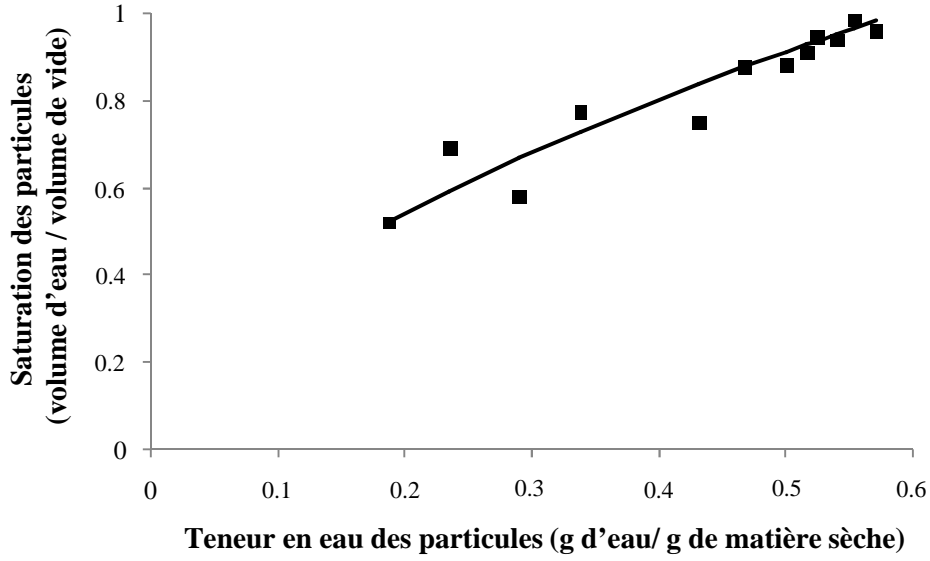


Figure IV.13. Evolution du degré de saturation en fonction de la teneur en eau : Résultats expérimentaux (■) et Eq.IV.3 (ligne continue: —).

La figure IV.14 illustre, comme un exemple typique, l'évolution des valeurs expérimentales de la fraction volumique solide en fonction des valeurs expérimentales du fractile d_{40} . La fraction volumique solide diminue avec l'augmentation de la taille des structures agglomérées. Ce résultat concorde bien avec les résultats observés pour les poudres non réactives (Rondet, 2008). La relation entre la fraction volumique solide et la taille des agglomérats de semoule de blé dur (Figure IV.12) peut être modélisée par une loi en puissance, Eq.IV.5 (Rondet, 2008 ; Botet, 2001), confirmant un processus de croissance fractale.

$$\phi_a = A_i d_i^{D_f - 3} \quad (\text{Eq.IV.5})$$

A_i est un préfacteur caractérisant l'amplitude du phénomène qui dépend des variables mesurées (le fractile choisi), d_i , est la longueur caractéristique de la structure correspondant à l'un des fractiles de la distribution de taille (d_{40} dans le cas de la figure IV.14A) et D_f est la dimension fractale exprimant le fait que la formation des agglomérats peut être assimilée à une croissance fractale. Dans le cas du fractile d_{40} , l'équation IV.4 corréle bien les données expérimentales avec un $R^2 = 0,98$ et des valeurs de $D_f = 2,83$ et $A_i = 0,56$.

La loi en puissance est appliquée sur tous les fractiles et la croissance fractale est ainsi appliquée sur toute la distribution de taille (Figure IV.14B). L'existence d'une relation en loi

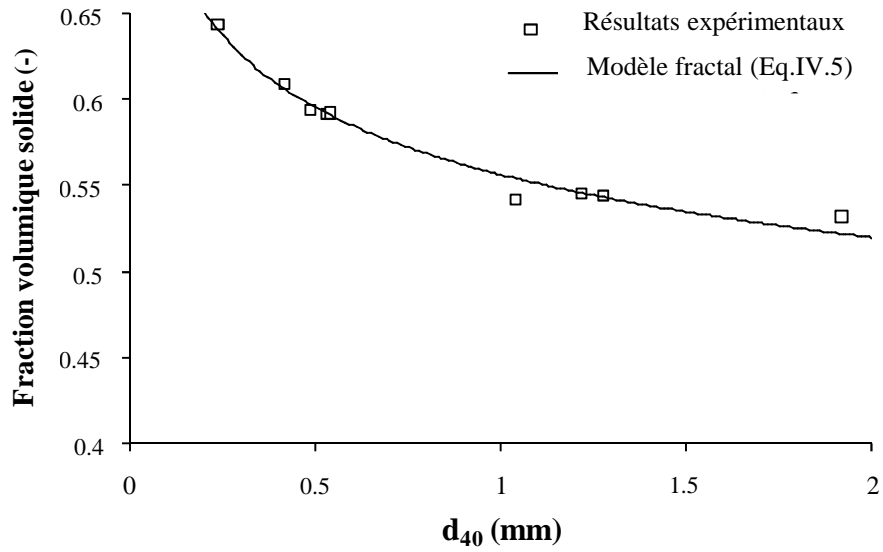
de puissance entre le diamètre et la fraction volumique solide consolide le fait que les agglomérats sont générés par l'association des nuclei par des itérations successives.

Le modèle fractal, représenté par l'équation IV.5, est défini entre deux longueurs caractéristiques, en fonction de la teneur en eau dans l'intervalle $0 \leq w_{particule} \leq 0,58$ (dans le cas de la semoule de blé dur). Le phénomène d'itération observé ici s'exprime sur une gamme de taille nettement plus faible imposée par l'étendue du domaine hydrique correspondant à la phase d'agglomération. Sur cette gamme, les d_{50} des éléments formés passent de 0,35 mm (semoule native) à 1,5 mm.

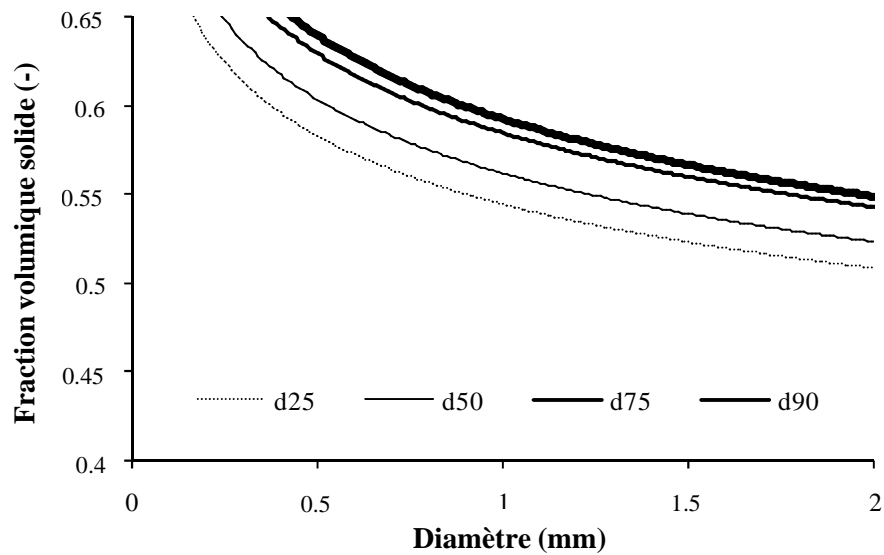
En fait, la description des mécanismes d'agglomération par un modèle fractal pourrait indiquer une similitude du mécanisme de croissance pour toute la distribution de taille (Figure IV.14). D'autre part, la coalescence successive des nuclei suivie par celle des agglomérats ne génère que très peu de porosité ce qui peut expliquer la valeur élevée de la dimension fractale D_f (aux alentours de 2,9) (Figure IV.15). Concernant le préfacteur A_i , son évolution tend à suivre une évolution linéaire avec l'augmentation du fractile de la distribution de taille étudiée (Figure IV.15). Par contre, la valeur de D_f est constante quel que soit le fractile étudié. Au-delà de $w_{particule} = 0,58$, le processus de croissance ne s'effectue plus par coalescence mais plutôt par percolation des agglomérats. Ce changement dans les mécanismes de croissance est attribué à la modification dans le comportement mécanique des agglomérats (transition vers l'état plastique) qui conduit à la formation des morceaux de pâte.

Le fait que l'agglomération correspond à une croissance fractale nous a permis, par la combinaison des équations IV.4 et IV.5, de proposer un modèle décrivant l'évolution de l'une des longueurs caractéristiques des agglomérats (un fractile des distributions de taille) durant le mouillage/malaxage, (Eq.IV.6).

$$d_i = \left[\frac{1}{A_i [1 + d_s^* w_{sat}^n w^{1-n}]} \right]^{\frac{1}{D_f - 3}} \quad (\text{Eq.IV.6})$$



-A-



-B-

Figure IV.14. Evolution de la fraction volumique solide des agglomérats en fonction du fractile (d_{40}) : données expérimentales et modèle fractal (Eq. IV.5) pour d_{40} (A). Application du modèle de croissance fractale (Eq.IV.5) pour tous les fractiles granulométriques (B).

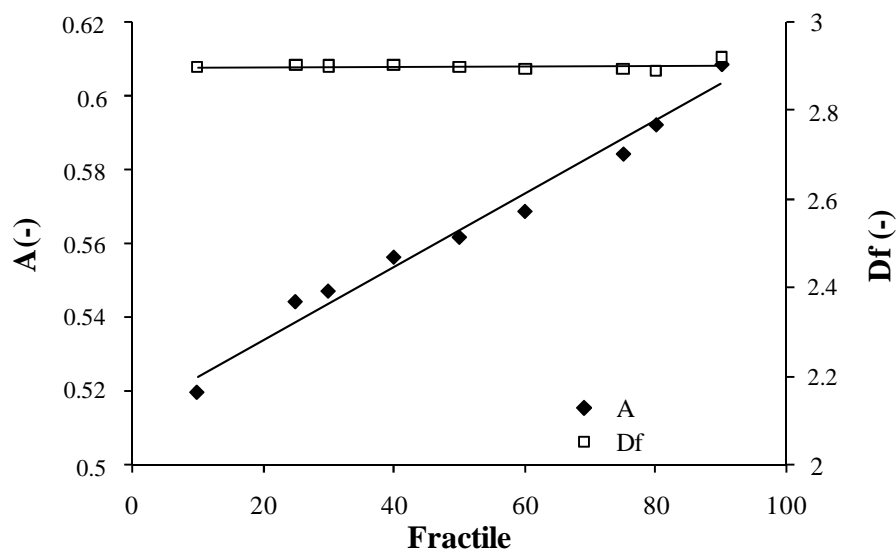


Figure IV.15. Evolution des paramètres du modèle fractal (A_i et Df) en fonction des fractiles granulométriques.

Dans la figure IV.16, la longueur caractéristique considérée est le diamètre médian d_{50} . Le modèle corrèle bien l'évolution expérimentale des d_{50} sur tout le domaine hydrique ($R^2=0,94$) correspondant à $w_{lit\ vrac} < 0,5$. Le même résultat a été obtenu pour chaque fractile (données non présentées). L'équation IV.6 peut être ainsi considérée comme un outil pour prédire les caractéristiques des structures formées durant le mouillage/malaxage (diamètre médian, paramètre de dispersion: $(d_{75}-d_{25})/d_{50}$).

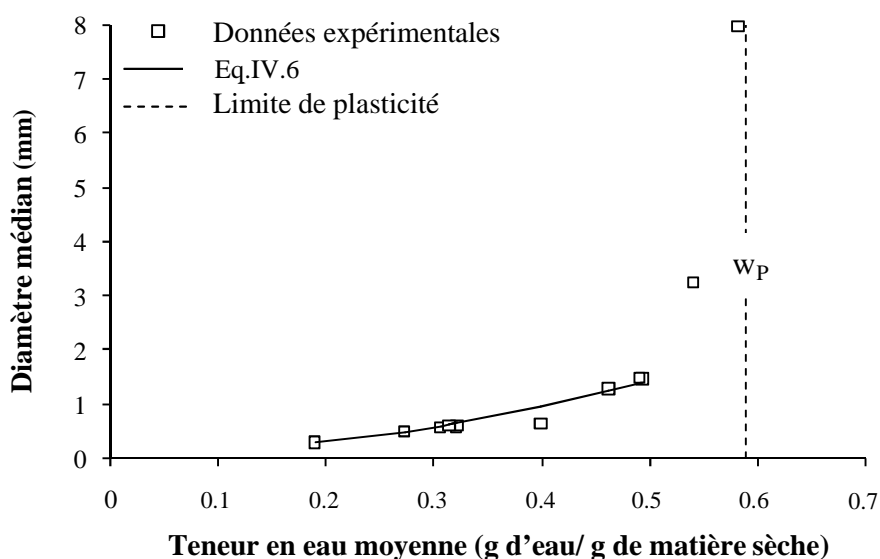


Figure IV.16. Evolution du diamètre médian d_{50} en fonction de la teneur en eau moyenne :
Modèle de croissance (Eq.IV.6) et données expérimentales.

IV.1.2.5. Conclusion

L'objectif de ce travail était d'étudier les mécanismes d'agglomération impliqués dans le procédé de mouillage/malaxage de la semoule de blé dur. Il a été démontré que, durant ce procédé, les structures composant le lit vrac subissent des modifications importantes. Ces modifications peuvent être étudiées à deux échelles d'observation (le lit vrac et l'agglomérat) au sein du diagramme hydro-textural. A l'échelle du lit vrac, la fraction volumique solide en fonction de la teneur en eau suit une évolution en trois phases : foisonnement, densification et dilution. A l'échelle des agglomérats, cette étude montre que l'évolution de la fraction volumique solide et de la taille des agglomérats suit un processus de morphogénèse fractale. L'équation, proposée dans ce travail, constitue un outil de prévision des caractéristiques des agglomérats au cours du mouillage/malaxage et un outil de contrôle de l'agglomération de la semoule de blé dur au cours de la fabrication du couscous.

IV. 1.3. Influence of physicochemical binder properties on agglomeration of wheat powder in couscous grain

Les mécanismes d'agglomération humide dans un malaxeur à faible taux de cisaillement ont été décrits comme étant un processus de morphogénèse fractale qui lie le diamètre médian des agglomérats à leur fraction volumique solide par une dimension fractale. En revanche, il est indispensable d'intégrer la polydispersité des structures générées (nucléi, agglomérats et morceaux de pâte) dans l'analyse du processus d'agglomération ainsi que d'étudier le comportement de la semoule du blé dur sous différentes conditions opératoires et de formulation. Ainsi, l'objectif de ce travail est de corréler l'influence des propriétés physico-chimiques (viscosité et tension superficielle) de différents liants liquides aux mécanismes d'agglomération fractale. Les résultats ont été présentés en considérant les paramètres du modèle fractal et ont fait l'objet d'une publication : **Barkouti A.**, Rondet E., Delalonde M., Ruiz T., Influence of physicochemical binder properties agglomeration of wheat powder in couscous grain, Journal of Food Engineering, 111, 234-240, **2012**.

IV. 1.3.1. Introduction

Powders are widely used in food industry to generate granular food products that could be obtained after a wet granulation process, in which particles form larger semi-permanent structures thanks to liquid binder addition (Iveson, 2002). In couscous production where durum wheat semolina is the main raw material, agglomeration is a critical stage. Agglomeration could generate high recycling rates due to the polydispersity of the generated structures (Cuq and Abecassis, 2011). These high recycling rates could be explained by the high chemical reactivity of semolina components when they contact water (Hébrard *et al.*, 2003). This chemical reactivity was found to control the interactions between particles. Agglomeration mechanisms embrace simultaneously shearing forces generated in mixers and adhesion forces resulted from hydration. So far, we know so little on agglomeration mechanisms. The source of agglomeration-resulted texture and size heterogeneity could not thus be clearly identified as long as agglomeration mechanisms are not fully understood and controlled.

Recently, some studies attempted to describe the agglomerates growth mechanisms under wet agglomeration conditions by adopting a fractal growth approach (Rondet *et al.*, 2010; Saad *et al.*, 2011). This approach considered to describe colloidal aggregation mechanisms (Kolb and Julien, 1984; Witten and Sander, 1981, Stauffer, 1999). In the case of high surface reactive powders, such as wheat semolina, the proposed fractal approach was found relevant although the impact of surface chemical reactivity was not completely studied (Saad *et al.*, 2008). Chemical reactivity is expected to induce a significant impact on the physico-chemical properties of the liquid binder used to wet the powder during agglomeration. In other words, the physico-chemical properties, such as surface tension and viscosity of a liquid binder, would change during wetting. The joint evolution of these physico-chemical properties during the agglomeration process could explain the great variability in agglomerates sizes.

According to several studies carried out on agglomeration, surface tension and viscosity were found to be the major parameters of a liquid binder that control agglomeration mechanisms (Ennis *et al.*, 1991; Iveson, 2002). During wetting, spreading and infiltration phenomena could rival each other and strongly influence the liquid binder localization within a granular medium. The viscosity and surface tension of the applied liquid binder would regulate the momentum for these two phenomena (spreading and infiltration) that have opposite effects. The Washburn law, that described the liquid infiltration at the pore scale, could be applied in the case of powder bed (Galet *et al.*, 2010) and shows that a high surface tension increases the infiltration rate. Inversely, a high surface tension decreases the spreading of a liquid binder.

The surface tension is implied in the cohesion of a wet granular medium by the establishment of menisci where the capillary forces develop. These menisci are established between the particles under the condition that the liquid wets the solid. This situation could not be attained unless the granular medium is triphasic (Rumpf, 1962). Many authors (Iveson and Litster, 1998; Knight, 2001) concluded that a high value of surface tension increases the capacity of a meniscus to maintain the cohesion between two particles, limiting particles mobility and allowing stronger agglomerates consolidation.

Regarding viscosity effects, Ennis *et al.* (1996) found that increasing liquid binder viscosity decreased agglomerates consolidation rate. Iveson (2002) demonstrated that, in a drum granulator and for a given liquid binder, the degree of consolidation is strongly related to the liquid binder content in the agglomerates. A high viscosity reduces the mobility of the liquid binder and restricts the liquid binder distribution. It modifies nucleation mechanisms and increases coalescence by viscous dissipations (Landillon *et al.*, 2008). Concerning the effects of surface tension, Ritala *et al.* (1986) found that in a high shear mixer, increasing surface

tension affected consolidation and generated denser granules with larger mean sizes. Iveson and Litster (1998) found that, in tumbling drum, the rate of consolidation increases when the surface tension of a liquid binder decreases. However, when the granular medium is agitated, the effects of the surface tension could not be dissociated from those of a liquid binder viscosity. Literature analysis underlined the difficulty to draw a conclusion concerning the influence of a liquid binder's surface tension and its viscosity. Indeed, all conclusions should be linked to the experimental context as suggested by Charles William *et al.*, (2011). In the case of granulation of durum wheat semolina, water (a usual liquid binder) tends to dissolve the soluble components of the semolina particle's surface. These components, including damaged starch, proteins and arabinoxylans, could contribute to modify the properties of the capillary bridge as a function of the dissolution rate and the interfacial migration of the components (Landillon *et al.*, 2008). The joint evolution of surface tension and viscosity could thus alter the agglomeration mechanisms in a low shear mixer. The raised question is: to what point agglomeration mechanisms could be altered under certain changes in surface tension and viscosity?

The objective of this study is to experimentally investigate the impact of semolina reactivity, using different liquid binders characteristics, on agglomeration mechanisms. Five series of agglomeration experiments were carried out. In the first one, when granulation was carried out using water, the liquid binder properties evolve according to semolina reactivity. In the second experiment, when granulation was carried out using saturated dough juice, the liquid binder properties remained constant during the experiment. The third kind of applied liquid binders was characterized by a low surface tension purposely prepared by the addition of a surfactant to the water. In such a way, the dissolution of semolina components could not reduce the surface tension any more. A fourth granulation experiment was arranged by using liquid binders with a constant viscosity that is independent from the soluble semolina components. For all experiments, agglomeration mechanisms were represented by considering the fractal growth model approach. The variation of the parameters of the fractal growth model made it possible to highlight the liquid binder influence on the agglomeration process.

IV.1.3.2. Theoretical background

IV.1.3.2.1. Binders characterization

The five liquid binders were characterized in terms of surface tension (γ), viscosity (μ) and their characteristic speed ($V^*=\gamma/\mu$) (De Gennes *et al.*, 2002). During wetting, when water

enters in contact with semolina, the water properties would vary according to the solubilization of the soluble components likely to induce a decrease in surface tension (mainly by proteins) or an increase in viscosity (mainly by polysaccharides). The analyses of the variation kinetics in viscosity and surface tension of the deionized water is important. This kinetics was marked by characteristic times which represented the shortest times required for the surface tension and viscosity kinetics to stabilize in the mixer.

IV. 1.3.2.2. Agglomerates characterization

Agglomeration mechanisms developed during the wetting/mixing of durum wheat semolina generated significant changes in agglomerates structures. Wet agglomerates are multiphase media described as a solid matrix that could be saturated or unsaturated by a liquid phase. Two parameters could be considered to describe the (hydro-textural) state of phase distribution in the agglomerates if the volume of these agglomerates could be measured. These parameters were water content (w) and solid volume fraction (ϕ_a). The latter is defined as the ratio of the solid volume contained in agglomerate (V_s) to its total volume (V_a): $\phi_a = V_s / V_a$.

IV. 1.3.2.3. Fractal law

Previous works highlighted that the joint follow-up of the textural (ϕ_a) and characteristic length (i.e. the diameter) of agglomerates allowed to assimilate the development of agglomeration mechanisms to a fractal morphogenesis process. The suggested agglomerates growth fractal model (Rondet *et al.*, 2010; Turchiuli *et al.*, 2009) was:

$$\phi_a = \phi_N \left[\frac{d_{50}}{d_{50}^N} \right]^{Df-3} \quad (\text{Eq. IV.7})$$

Where Df was the fractal dimension of the generated agglomerates; d_{50} was the median diameter of the agglomerate population, ϕ_N and d_{50}^N were respectively the solid volume fraction and the median diameter of the nuclei (Rondet *et al.*, 2010). This fractal growth model highlights the existence of a process which involves nuclei association by homothetic

scale up, where nuclei constitute the elementary structure of the generated agglomerates (Bottet, 2001). Nuclei were identified after sieving and optical microscopy observations. Their median diameter and solid volume fraction were determined.

IV. 1.3.3. Materials and Methods

IV. 1.3.3.1. Materials

IV. 1.3.3.1.1. Native particles

The granular raw material, durum wheat semolina, was obtained by milling wheat grains of pure variety Joyau (2007 harvest) in a pilot plant milling system INRA (Montpellier, France). Semolina was stored in hermetic containers at 4°C until experiments were carried out. The chemical composition of durum wheat semolina was determined and found (per 100 g dry matter): 80.5 g (\pm 0.3 g) starch, 12.4 g (\pm 0.1 g) protein, 4.3 g (\pm 0.2 g) pentosans, and 3.1 g (\pm 0.1 g) lipids. The initial water content of durum wheat semolina was also determined in triplicate, by drying semolina at 105°C for 24h, and was found 0.110 g (\pm 0.003 g) water / g dry matter. The capillary condensation limit of durum wheat semolina was found close to 0.21, and this value was determined from its sorption isotherms (Saad *et al.*, 2008). The later value corresponds to the water content for which water menisci start to form. The median diameter of durum wheat semolina was measured by laser diffraction (Malvern, Coulter TMLS 230, Worcestershire, England) and was found 280 μ m.

IV. 1.3.3.1.2. Liquid binders

Five liquid binders were used for wet agglomeration: demineralized water, dough juice, demineralized water with non ionic surfactant (polysorbate 20, Tween 20[®]), demineralized water with hydroxypropyl methylcellulose (HPMC-Metolose[®]- Seppic) at two different weight concentrations (0.4 % and 0.6 %). These different concentrations aimed to increase the viscosity. The semolina dough juice was obtained by agitating for 24 hours a suspension of semolina particles in water at the ratio of 1:5 (S:L). The suspension was then centrifuged at 3500 rpm for 10 minutes, and a dough juice was recovered. The suggested ratio S:L made it possible to saturate the semolina dough juice with the soluble components of the semolina. Consequently, we tried to prevent the physico-chemical properties of this liquid binder to

evolve during the contact of the prepared semolina dough juice with semolina particles used in further experiments. According to the semolina-liquid binder contact time (ratio S:L = 1: 5, under agitation – data not shown), the obtained results showed that the characteristic times of these kinetics was equal to 3 and 8 minutes for surface tension and viscosity, respectively.

After these characteristic times, we consider that the interstitial water reach the same state as dough juice in terms of its physic-chemical properties. When water is used as a liquid binder, during nucleation, the physico-chemical properties of this liquid binder are considered those of water. However, during agglomeration, we consider that this water becomes a dough juice. The surface tension was determined by a tensiometer K100 according to Whilelmy lame method (at 20°C). The value of the surface tension was the mean of 10 measurements taken in 100 seconds. The viscosity was determined by a rheometer Anton Paar MCR 301 equipped with a double gap mobile (DG 27). Each experiment involved studying the changing characteristics of a selected solution under several shear rates that ranged from 2000 s⁻¹ to 0.1 s⁻¹ (at 20°C). This protocol is used to simulate the different shear rates in the nozzle (high shear rate) on one hand and in the powder bed (low shear rate) on the other hand. Viscosity values found in Table 1 correspond to a Newtonian plateau (between 100 s⁻¹ and 1 s⁻¹).

The surface tension, viscosity and their characteristic speed of the five liquid binders were given (Table IV.4).

Table IV.4. Binder physicochemical properties, droplet characteristics and dimensionless spray flux.

Binders	γ (mN/m)	μ (mPa.s)	V^* (m/s)	d_d (μ m)	d_d span (-)	ψ_a
Water	71±0.05	1±0.02	71±1.47	99.3	1.35	0.38±0.25
Dough juice	35±0.04	1.5±0.1	23.3±1.58	89	1.2	0.42±0.25
Tween 20	35±0.6	1±0.03	35±1.65	89	1.16	0.42±0.24
HPMC 0.4 %	46±2.4	14.8±0.2	3.1±0.2	129.9	1.59	0.29±0.23
HPMC 0.6 %	46±1.1	44±2	1±0.07	158.2	1.4	0.24±0.17

γ : liquid binder surface tension (mN/m) ; μ : liquid binder viscosity (mPa.s) ; V^* : liquid binder characteristic speed ($V^* = \gamma/\mu - \text{m.s}^{-1}$); d_d : droplet diameter (μ m); ψ_a : dimensionless spray flux.

III. 1.3.3.2. Methods

Wet agglomeration of durum wheat semolina was carried out in a low shear mixer LABO 25 (MAHOT, France) equipped with 5 liters bowl. The liquid binder was sprayed using a flat spray standard nozzle (TPU650017, Spraying System Emani, France). The mixer operating

speed (9.2 rpm) along with the water addition flow rate (approximately $3.10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) were chosen to induce the smallest possible value of the dimensionless spray flux ψ_a (Litster *et al.*, 2001). The latter value was so close to the value corresponding to the drop controlled regime (cf table I). Under the latter conditions, the droplet size was measured by laser diffraction (Spraytech, Malvern). Depending on the physicochemical characteristics of the liquid binder, the median droplet diameter was found between 90 and 160 μm . For each experiment, a sample of 1.5 kg of semolina was introduced in the bowl. The semolina was first mixed for 2 min without water addition in order to homogenize the powder. Then, a wetting/mixing stage was carried out. During this stage, the desired amount of liquid was sprayed over the semolina. Spraying time was adjusted with respect to the desired amount of liquid we wanted to add, and consequently the liquid content of the wet mass w (varied between 0.15 and 0.60 g water (liquid) / g dry matter). Finally, a mixing stage to homogenize the entire wet mass lasted for 2 min without water addition.

IV. 1.3.3.2.1. Hydro-textural characteristics

To evaluate the hydro-textural parameters at the grains scale, 250 g of each wet mass was sampled immediately after the third mixing stage. The sampled mass was then mildly sieved for 2 min over a column of metallic sieves of decreasing mesh (10 mm; 5.6 mm; 2 mm; 1.25 mm; 0.9 mm; 0.8 mm; 0.71 mm; 0.63 mm; 0.5 mm; 0.4 mm; 0.315 mm; 0.25 mm; 0.160 mm). Immediately after sieving, approximately 2 g were sampled from the remaining on each sieve to measure water content (w) by drying in an oven at 105°C for 24 h. The small samples remaining on each sieve were also collected to determine their solid volume fraction. The volume of the agglomerates (V_a) is determined by applying the displaced liquid volume method already explained in Saad *et al.* (2009). The solid volume fraction of agglomerates (ϕ_a) was calculated by using a method previously described in Rondet *et al.* (2010a). The relationship between the solid volume fraction and water content were depicted on a diagram called the hydro-textural diagram (Ruiz *et al.*, 2005; Rondet *et al.*, 2009; Rondet *et al.*, 2010b).

IV. 1.3.3.2.2. Size measurements

Size distribution of agglomerates was determined after sieving using the previously indicated sieves. Weight distribution, according to size criterion, was then expressed as the percent of

total weight. The analyses of water contents and agglomerates solid volume fraction of the remaining on each sieve made it possible to categorize the structures in three populations: (i) native particles whose water content is always smaller than the capillary condensation water content (approximately 0.21 as shown in Saad *et al.* (2008)), (ii) nuclei and agglomerates whose water contents swung between the capillary condensation value and the plastic limit value for durum wheat semolina (approximately 0.59), (iii) dough pieces whose water content is enough to ensure their saturation and higher than the plastic limit. It is important to note that the plastic limit w_P , is defined as the water content at which the sample maintains any applied deformation (Atterberg, 1911).

The determination of ϕ_N and d_{50}^N was made after having sieved and sampled the stable structures that were mainly found on the sieve which was one level higher than the sieve where the native semolina particles were found. In other words, on the superior sieve there were almost no native semolina particles. Moreover, we have also verified by microscopy that the structures found on the higher sieve were principally agglomerated native particles. Once we verified that the latter structures were nuclei, we estimated their median diameter d_{50}^N , and then measured their solid volume fraction by the paraffin method already described.

IV. 1.3.4. Results and Discussion

During wetting/mixing process, the granular bed evolves from a dry powder to dough pieces through several stages and transitions: the nucleation stage, the agglomerates growth and the agglomerate/paste transition. At the beginning of the wetting/mixing process, the association of the native semolina particles generates nuclei, which in turn yield in agglomerates. Figure IV.17 depicts the structures' textural and dimensional evolutions according to the liquid binder content. Four families of structures could be distinguished according to their sizes (Figure IV.17a) (increasing from native semolina, nuclei, agglomerates to dough pieces), texture (Figure IV.17b), and water contents (Figure IV.17a and IV.17b). It could be pointed out that nuclei are small and compact. Agglomerates growth, which leads to structures formed by nuclei association, is characterized by a decrease in their compactness. Dough pieces could be supposed to be saturated with liquid binder and that their size stabilizes before they coalesce to form continuous dough at higher liquid binder content. At any liquid binder content, the identified structures could be supposed to coexist in the granular bed (Saad *et al.*, 2011). For example, the nucleation stage occurs until there is no more dry powder.

Agglomeration growth stage begins while nuclei are still in formation. Relying on size measurements only didn't allow us to allocate a structure to a given population. The structural characterization should, therefore, be complemented by hydro-textural analyses (Rondet *et al.*, 2010a). In this study, for each wetting and each sieve, the determination of the liquid binder content and solid volume fraction of the structures allows this identification (Figure IV.17). As soon as the liquid binder content of the structures becomes higher than the capillary condensation limit (0.21), these structures, regardless of their size, could be considered as nuclei and/or agglomerates. Their liquid binder content allows the association of a great proportion of particles. On the contrary, structures whose liquid binder content is close to or higher than the plastic limit (0.59), and whose solid volume fraction close to that of saturation, are considered to be plastic dough pieces (Rondet *et al.*, 2008).

Figure IV.17 shows that at the same liquid binder content, a binder with a low surface tension generates bigger and denser structures. This observation was in agreement with the observations of Iveson and Lister (1998). The surface tension range studied here is relatively large considering the one of the liquid binders classically used in food science area. Thus, the two curves depicted on figure 17a, delineate the agglomerates size range that wheat semolina could generate during agglomeration in a low shear mixer. If one considers water as the reference liquid binder, the use of a liquid binder characterized by a lower surface tension (50% or even lower than that of water) could induce an increase in agglomerates size that goes up to 33%. The same conclusion could be reached concerning the solid volume fraction range whose value could increase up to 10%, if one uses a liquid binder with a low surface tension. Figures IV.17a and IV.17b could be considered as technological diagrams where the size and the hydro-textural state of agglomerates are depicted.

The identification of the range of water contents corresponding to the strict agglomeration growth stage is defined by two characteristic average water contents. The first corresponds to a bed where there is no more native particles, and the second, to the bed for which dough saturated pieces appears. This makes it possible to focus more specifically on the impact that liquid binder' physicochemical characteristics do have on the agglomerates growth stage. The fractal growth model is thus only restricted to this stage. This model allowed us to describe precisely the increase in the median diameter along with the un-consolidation (*i.e.* the decrease in the solid volume fraction) (Figures IV.17 and IV.18).

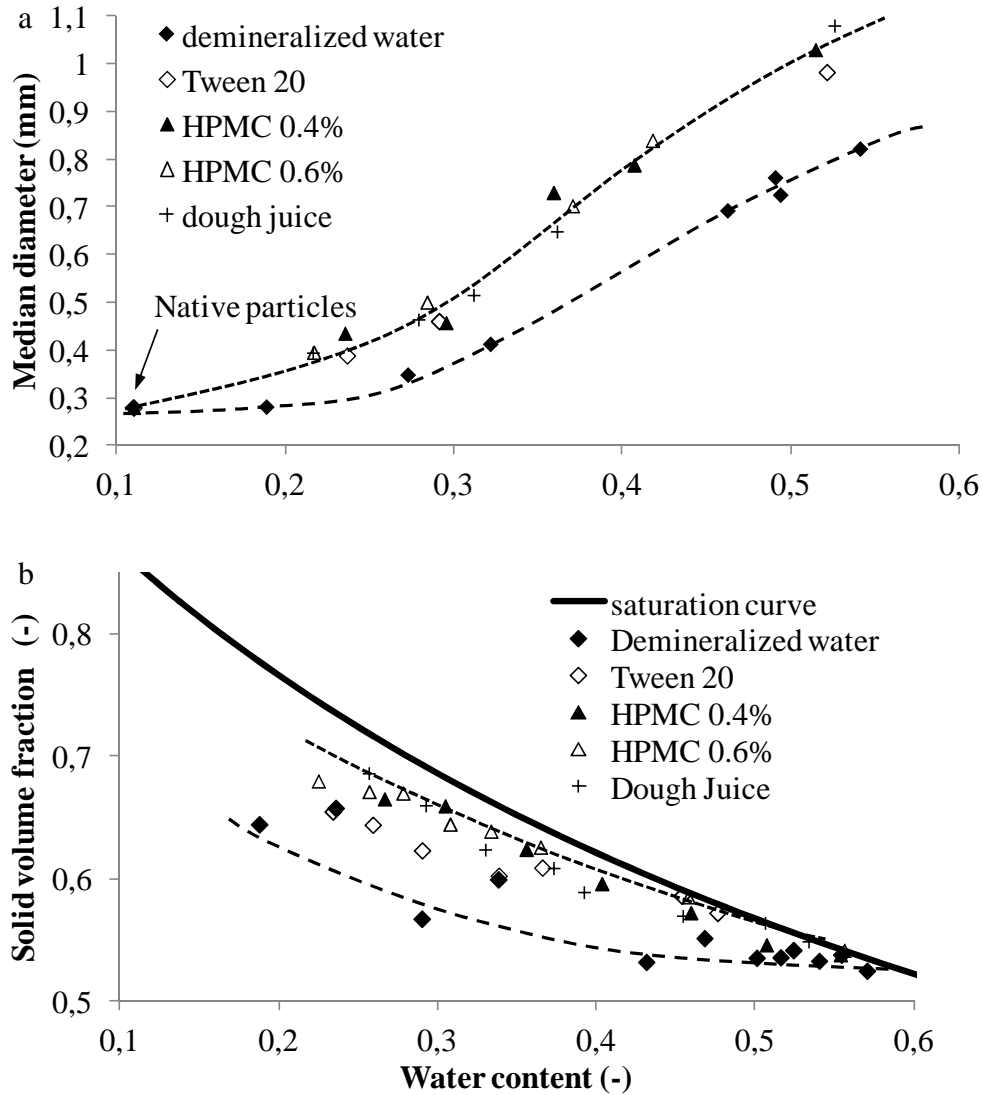


Figure IV.17. Variation in median diameter (a) and solid volume fraction (b) according to the binder content.

For each liquid binder, the fractal description is validated. The specific nature of each liquid binder modulates the solid fraction values. This result is illustrated on figure IV.18, where the experiments corresponding to only three liquid binders were depicted to avoid overloading the representation. The power law model (Eq. IV.7) highlights the interdependency between size and solid volume fraction. A shift of the curve is observed according to the applied liquid binder.

Nevertheless, in logarithmic representation (Figure IV.8b), the curves were found parallel. This observation indicates that the fractal dimension, whose values were found close to $D_f \approx 2.8$ (table IV.5), remain stable and were not significantly different to the risk 0.05 (statistic value: 1.1096, p-value: 0.3842, freedom degrees: 4-17). This result means that the association

process remains stable whatever the considered characteristic size is. An example is given in figure IV.18c for three different quartiles of agglomerates generated by wetting with semolina dough juice and for which the same fractal dimension is found approximately 2.8.

Table IV.5 summarizes all the fractal model parameters (Eq. IV.7) corresponding to the agglomeration process with the studied liquid binders. During the agglomerates growth stage, when granulation was carried out using water, the liquid binder physicochemical properties could be modulated by the dissolution of semolina soluble components. As a consequence, the characteristic speed (V^*) of water will be considered equal to that of dough juice (23.3 m.s^{-1}) during all growth stages (Table IV.4). On the contrary, during nucleation stage, the dissolution has not enough time to occur and water interacts with semolina at its native status (Table IV.4).

The impact of the applied liquid binder on the fractal model parameters was studied as a function to the liquid characteristic speed (V^*) and drops median diameter. The evolution of the parameters of the fractal model should be analyzed according to the variation in several dimensional parameters: Weber, Bond, and the capillary number (De Gennes *et al.*, 1991). The current lack of information on the drop flow rate in the granular bed did not allow us to evaluate the exact value of these numbers.

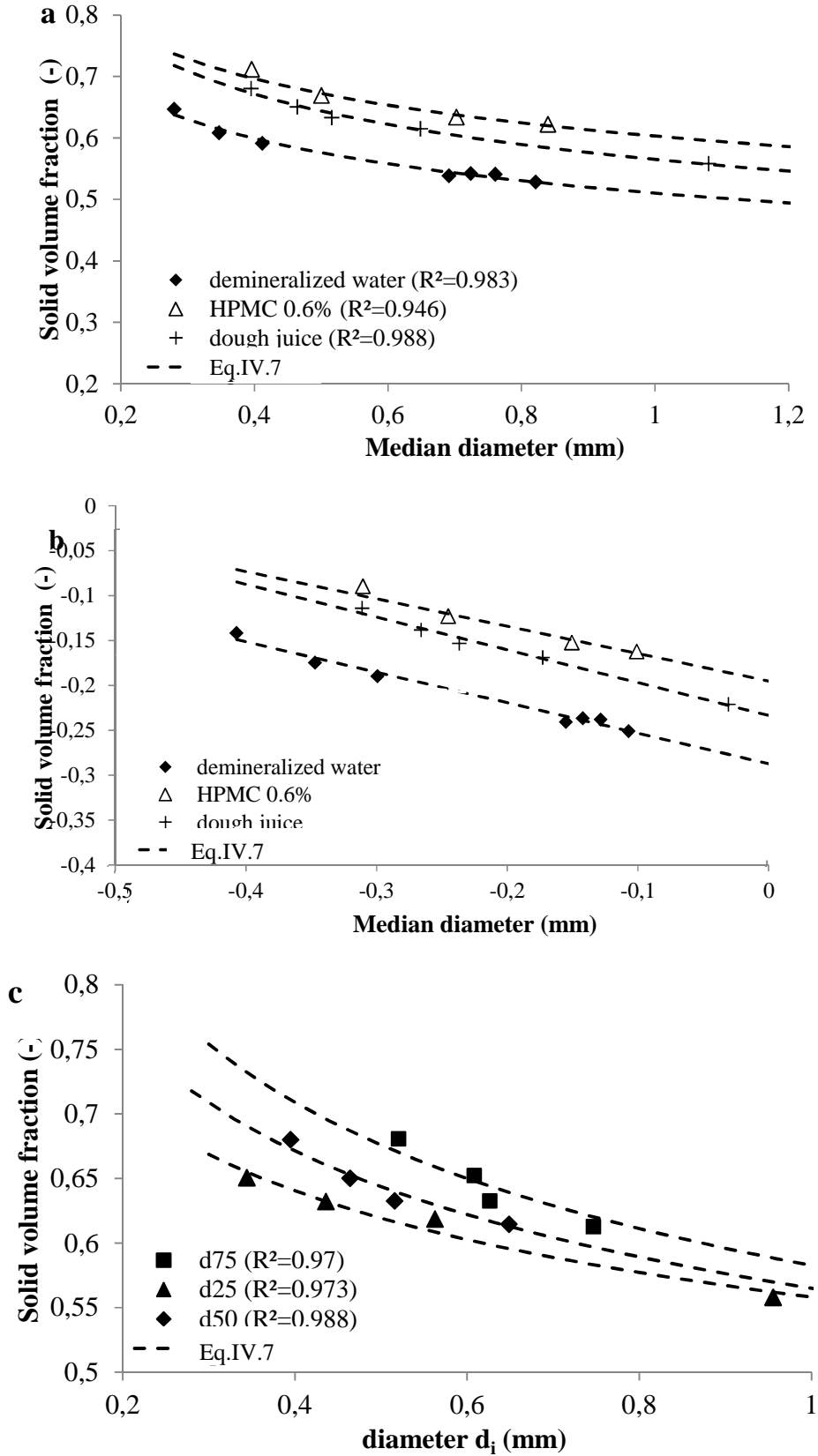


Figure IV.18. (a) Variation in solid volume fraction of agglomerates wetted by dough juice, HPMC 0.6% and demineralized water according to their median diameter; (b) log– log depiction; (c) Variation in solid volume fraction of agglomerates wetted by dough juice according to d_{25} , d_{50} and d_{75} . All points are interpolated by the fractal model (Eq. IV.7).

Table IV.5. Fractal model parameters (Eq. IV.7) corresponding to the agglomeration process carried out with the five binders.

	Water	Dough juice	Tween 20	HPMC 0.4%	HPMC 0.6%
Df	2.83	2.81	2.85	2.76	2.84
d_{50}^N	0.53	0.56	0.54	0.55	0.55
ϕ_N	0.57	0.63	0.62	0.65	0.66

It could be seen on figure IV.19 that the agglomerates, made from nuclei association, have the same fractal dimension whatever the liquid binder characteristic speed and drop size are. This observation indicates that the suggested pattern of nuclei association remain the same whatever the liquid binder.

According to the applied liquid binder, the median droplet size was found between 33% and 56% of the native particle median diameter (Table IV.4). The latter observation indicates that the nuclei formation is obtained through a distribution mechanism and not by immersion of the grains that only appears when the liquid binder droplets are larger than native particles (Iveson *et al.*, 2001). In this study, each drop located between particles would act as a capillary bridge that develops on the solid/liquid/gas triple line. When nuclei are formed by immersion, several particles would be immersed within the drops and consequently the immersion would allow the action of the capillarity on the periphery of the structure. The proposed mechanisms of nuclei formation (liquid binder distribution or immersion) induces different pattern of grains association, and lead eventually to different agglomerates growth mechanisms. In our specific conditions, the association pattern of nuclei by capillary menisci could be described by the fractal dimension.

The analysis of agglomerates fractal growth requires that we know the nuclei solid volume fractions and sizes. Nuclei characteristics are determined using a methodology described in Rondet (2008). It turns out that the association of the grains, during nucleation, generates nuclei whose size is close to 550 μ m whatever the applied liquid binder is. Thus, the nuclei median diameter seems to be independent from the liquid binder properties: liquid characteristic speed and drop size (Figure IV. 20).

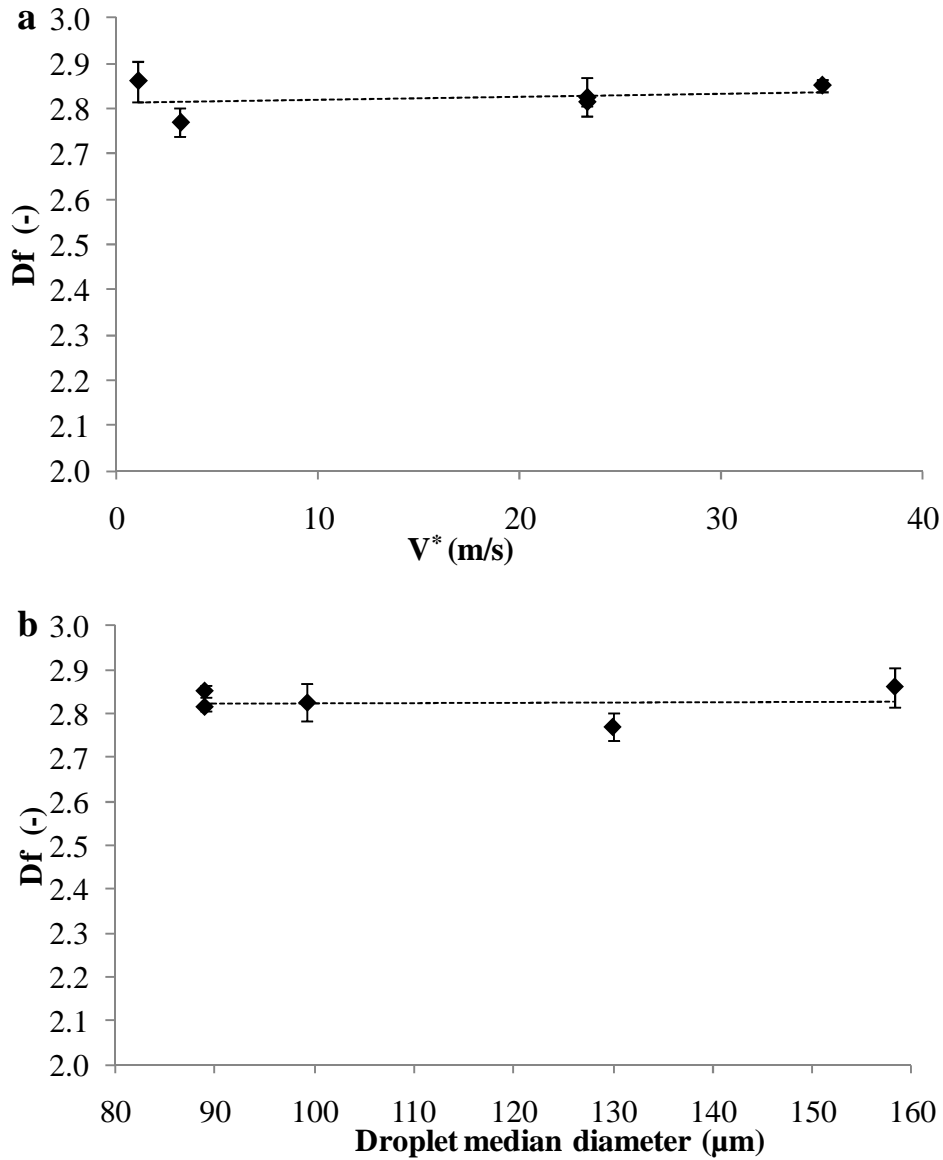


Figure IV.19. Influence of binder characteristic speed (a) and drop size (b) on the fractal dimension.

According to Iveson *et al.* (2001), the drop control regime is characterized by a direct relationship between the nuclei and the size of the pulverized drop. Although the drop range size is too small to conclude a significant independence between these parameters, it could, nevertheless, be observed that this trend is not found in our experiments.

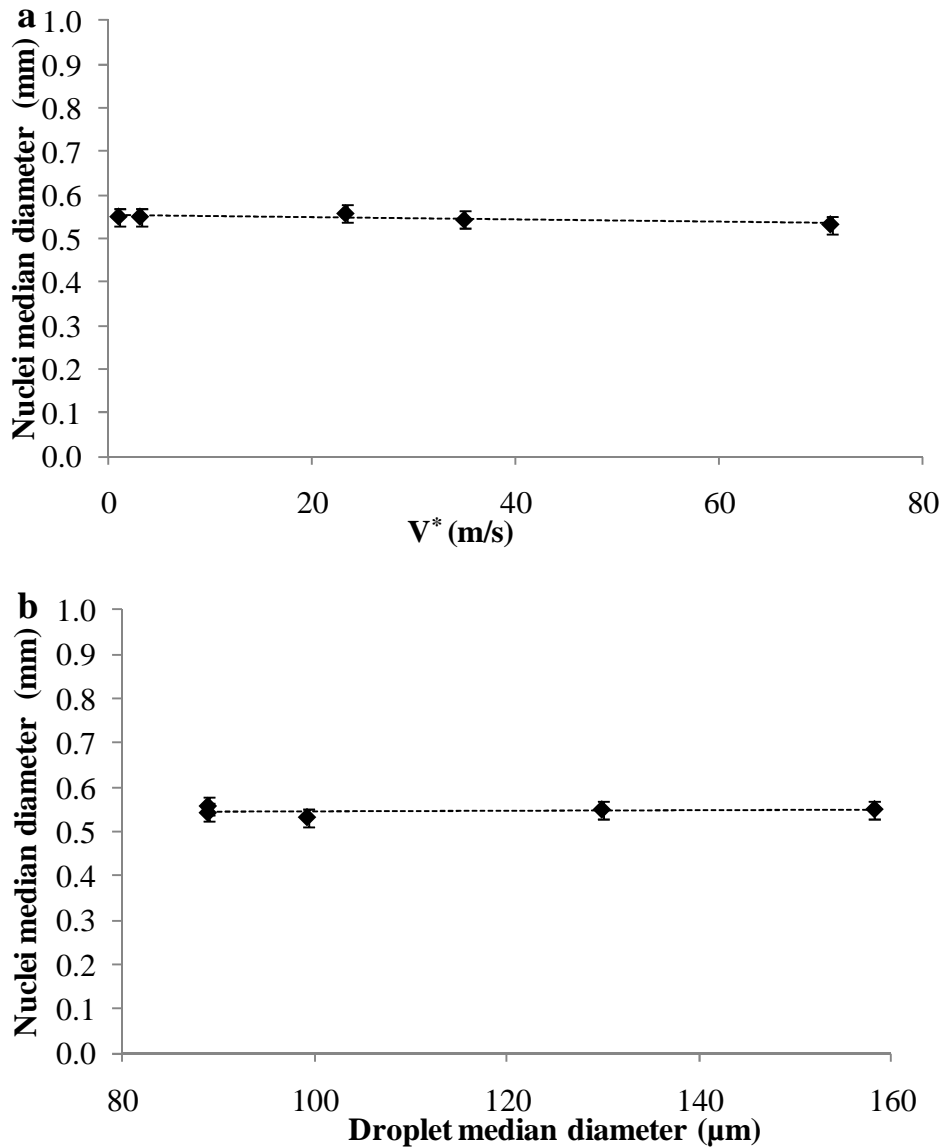


Figure IV.20. Influence of binder characteristic speed (a) and drop size (b) on nuclei median diameter.

Nuclei have the same median diameter size (Figure IV.20) but could be distinguished by their solid volume fraction (Figure IV.21) which varies on the whole range between their random loose packing (approximately 0.55) and their random close packing (approximately 0.66).

A linear decrease in solid volume fraction could be observed when the characteristic speed of the liquid binder increases (Figure IV. 21a).

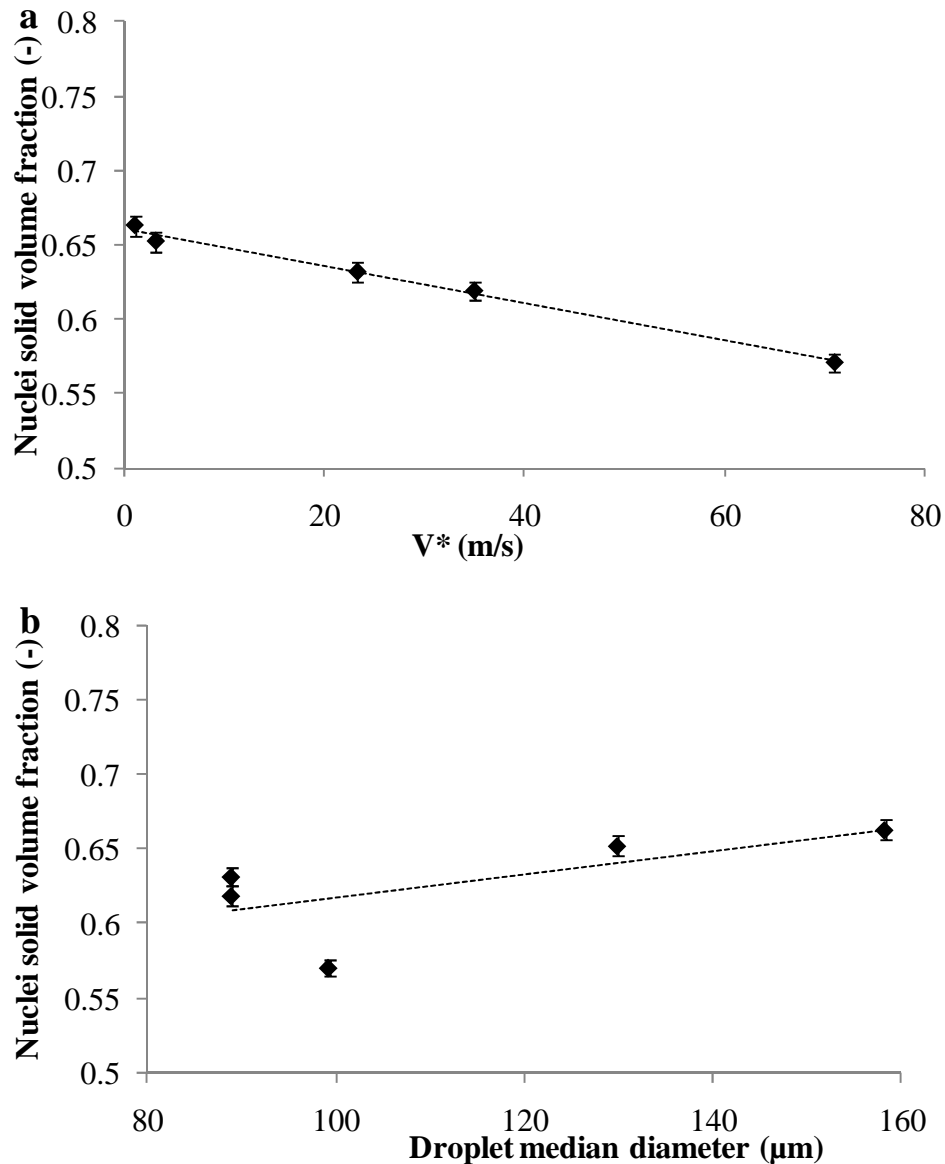


Figure IV.21. Influence of binder characteristic speed (a) and drop size (b) on nuclei solid volume fraction.

Water, whose surface tension is the highest as shown in Table IV.4, led to nuclei with the lowest solid volume fraction. Liquids with high surface tension, that increases the capillary force, should on the contrary involve a stronger particles bonding. This observation led us to conclude that the stability of the solid volume fraction of the nuclei is the result of two contradictory actions. The first is represented by the liquid binder action through capillary menisci. The second is the shearing generated by the mixing process. The nuclei, obtained during a wetting/mixing carried out with liquid binders characterized by high viscosity or low surface tension, could resist the shear forces only if the native particles were associated in a compact nucleus. As an example, the solid volume fraction of nuclei obtained with the Tween

20[®] (Table IV.4) is high. So, the capillary bridges between particles become weak and the stability of the structures could be the only consequence of the inter-particles friction strengths. For nuclei obtained using water, the arising capillary bridges were high enough to maintain loose structures, whose solid volume fraction was found to be low. The latter case corresponds to a stable mechanical strength compatible with the mixer blade shear stress.

Figure IV.21b depicts the nuclei solid volume fraction according to the drop median diameter. Taking into account the weak range of variation in the droplet median diameter, no specific conclusion could be made on the tendency observed in Figure IV.21b.

IV. 1.3.5. Conclusion

The aim of this paper was to extend the application of the fractal growth model by using several liquid binders characterized by different physicochemical properties. It has been shown that the fractal growth describes properly the drop of solid volume fraction when median diameter (or other size criterions such as d_{25} , d_{75}) increases. This fractal approach, which was only considered on the agglomerates growth stage, made it possible to study also the influence of the physicochemical properties of several liquid binders on the fractal model parameters. It could be concluded also that the fractal dimension remains stable whatever the liquid characteristic speed and drop median diameter are. This observation means that the nuclei association pattern remains the same whatever the applied liquid binder is. Similarly, the nuclei median diameter remains stable whatever the liquid characteristic speed and drop median diameter are. The size of these nuclei was found close to 550 μ m. Finally, the nuclei solid volume fraction decreases as the liquid characteristic speed increases. This last result highlights the joint product-process action on the structuring of semolina agglomerates. Couscous which is a typical granular foodstuff could be structured using this approach.

IV.1.4. Structuration of wheat powder by wet agglomeration: case of size association mechanism

L'agglomération humide des poudres résulte de l'action couplée de l'énergie mécanique et l'ajout d'un liquide de mouillage. Le processus d'agglomération est ainsi induit par les contacts et/ou les collisions successifs entre les particules natives et les structures agglomérées. L'objectif de cette partie du chapitre IV était d'identifier la loi permettant le mécanisme d'association des particules au cours de l'agglomération humide de la semoule en malaxeur à faible taux de cisaillement. Cette étude est basée sur l'analyse des distributions de propriétés des structures agglomérées en termes de texture et de taille pour chaque mouillage. Les résultats ont été valorisés par une publication : **Barkouti A.**, Delalonde M., Rondet E., Ruiz T., Structuration of wheat powder by wet agglomeration: case of size association mechanism, Powder Technology, **2012**, Soumise.

IV.1.4.1. Introduction

Wet agglomeration of powders is a key industrial process. This process is based (i) on a particle motion occurring in shear mixers (low or high) or in fluidized bed and (ii) on the addition of a wetting liquid in the same time. This liquid allows the powder particles to stick together in order to form agglomerated structures. The physical properties of these structures could be adjusted according to the functionality of the end product. It is therefore crucial to fully understand the mechanisms involved in wet agglomeration process. In that way, Iveson *et al.* (2001) stated that the mechanisms developing during wet agglomeration could be divided into: (i) wetting and nucleation, (ii) coalescence and growth, (iii) attrition and breakage (Ennis and Litster, 1997).

Couscous is a traditional cereal-based Mediterranean food obtained by agglomerating durum wheat semolina particles with water. Wet agglomeration of semolina particles is usually carried out in mixers. The twin effect of a wetting liquid (which allows particles sticking) and mechanical energy (which ensures particles agitation and water homogenization) is necessary. Generally, the operating conditions applied during couscous production induce low shear agglomeration rather than high shear one (Saad *et al.*, 2011).

Wet agglomeration induces large structures which progressively replace the native particles. Nuclei are the first structures that are obtained when the binder drop fall onto native particles.

Agglomerates are generated from the association of nuclei or from that of nuclei and native particles depending on the process and product parameters. Based on the nature of the added liquid binder, and the capacity of the mixer to homogenize the mixture, some dough pieces can also appear and coexist with the other individualized structures. According to the water content, the medium is thus composed of structures that can coexist and whose size is different: (i) native particles, (ii) agglomerated elements (nuclei and agglomerates), (iii) and dough pieces. For a given water content, the medium can thus be characterized by the distribution of dimensional and textural parameters (Ramachandran *et al.*, 2008). Previous works also showed a non-uniform distribution of the liquid binder throughout the different size classes of structures regardless of the chosen method applied in liquid binder addition (Osborne *et al.*, 2011).

In couscous production, these dimensional and hydro-textural heterogeneities lead to a high product recycling rate (60% of the initial semolina flow) (Cuq and Abecassis, 2012).

The main objective in granulation research is the production of high quality products (*e.g.* size and texture distribution) with a reliable and optimal process (Le *et al.*, 2009). In couscous production, the point is to obtain a high percentage of granules with a limited range of size (typically between 1 – 2 mm) so as to reduce the recycling rate. In order to improve couscous production yield and to control the physical properties of the end product, it is essential to fully understand the wet agglomeration mechanisms. This aim can be achieved by describing, as clearly as possible, the hydro-textural and dimensional states of the all the processed structures.

Through this global description, this work aims to identify a structure association pattern during wet agglomeration. The approach developed in this paper, based on the twin analysis of size and textural characteristics of each structure that can be found in the bulk, is an original approach. For each experimental wetting, the population of structures was characterized by the distributions of (i) size, (ii) liquid content, and (iii) solid volume fraction. The mean value and the span of these distributions are used to investigate the agglomeration mechanism. For low shear mixing conditions and intermediate nucleation regime (Litster *et al.*, 2001), this relevant mechanism expresses the way the structures associate together to form the agglomerates.

IV.1.4.2. Materials and Methods

IV.1.4.2.1. Materials

The granular material is durum wheat semolina that is obtained by milling wheat grains of pure variety Joyau (2007 harvest) in a pilot plant milling system INRA (Montpellier, France). The durum wheat semolina chemical composition, its initial water content (0.14 g water / g dry matter), its capillary condensation water content defined by the isotherm (0.21) and its median diameter (280 μm) were described in (Saad *et al.*, 2011). Wheat semolina is wetted with semolina dough juice as a liquid binder. The later is obtained by agitating a suspension of semolina particles in water at 1:5 (S:L) ratio, for 24 hours. The suspension is then centrifuged at 3500 rpm for 10 minutes, and a dough juice is recovered. The suggested ratio S:L make it possible to saturate the semolina dough juice with the soluble components of the semolina. Consequently, the changes in the physico-chemical properties of this juice (liquid binder) when it is mixed with semolina particles are minimized. The semolina dough juice surface tension and viscosity are 35 mN/m and 1.5 mPa.s respectively (Barkouti *et al.*, 2012).

IV.1.4.2.2. Methods

Wet agglomeration of durum wheat semolina is carried out in a low shear mixer LABO 25 (MAHOT, France) equipped with a 5 liters bowl. The dough juice is sprayed using a flat spray standard nozzle (TPU650017, Spraying System Emani, France). The size of the liquid binder drops is measured using a laser light scattering method (Spraytech[®], Malvern Instruments, France) and it is found to be 90 μm . The blade and the bowl speeds are respectively equal to 80 rpm and 9.2 rpm. The water addition flow rate is close to $\sim 3.10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. These process conditions induce a value of the dimensionless spray flux ψ_a close to 0.48 (Litster *et al.*, 2001). The ratio of the drop penetration time to the granular circulation time is close to 0.01. These two latter values depicted on the nucleation regime map defined by Hapgood *et al.* (2003), locate the nucleation regime in the intermediate zone of this diagram. For each experiment, a sample of 1.5 kg of semolina is introduced in the bowl. The semolina is first mixed for 2 min without liquid binder addition in order to homogenize the powder. Then, a wetting/mixing stage is carried out. During this stage, the desired amount of liquid binder is sprayed over the semolina. Spraying time is adjusted with respect to the

targeted water content of the wet mass \bar{w}_i ($\bar{w}_i \in \{0.22, 0.32, 0.36, 0.43, 0.45, 0.49, 0.57\}$ g water / g dry matter). The subscript i refers to these seven experimental wettings. A 2 min mixing stage, without water addition, is finally applied to homogenize the entire wet mass.

IV.1.4.2.2.1. Size and hydro-textural measurements

After the wet agglomeration process is achieved, samples of 250 g are sieved in order to separate the different structures. Twelve different sieves with mesh openings expressed in millimeter $D_j \in [2.5, 2, 1.4, 1.25, 0.9, 0.8, 0.71, 0.63, 0.5, 0.4, 0.315, 0.25]$ are used. The subscript j refers to these twelve mesh openings. The remaining on each sieve is then weighed and weight distribution, according to structures size, is then expressed as the percentage of total weight. Immediately after sieving and weighing procedures, approximately 2 g of the structures remaining on each sieve, are sampled to measure their water content w_{ij} (water content in the sieve j for an experiment carried out at mean water content \bar{w}_i) by a drying method in an oven at 105°C for 24 h. Based on the later definitions, the mean water content of an experiment i is defined as the sum of the water content of structures remaining on each sieve balanced by their dry masses.

After sieving, size distribution is also considered. The diameter distribution for a given mean water content \bar{w}_i is obtained through the measurement of d_{ij} .

For each experiment, small samples of structures found on each sieve are also collected to measure their solid volume fraction (ϕ_{ij}). The volume of structures (V_{ij}) is determined by applying the displaced liquid volume method using a measuring cylinder (volume 5 ml) half-filled with paraffin. The solid volume fraction of structures is then calculated by using the methodology previously described in Rondet *et al.* (2010a, 2010b). The mean solid volume fraction is then defined as $\bar{\phi}_i$. The analysis of water contents (w_{ij}), and solid volume fraction (ϕ_{ij}) of structures found on each sieve make it possible to categorize the structures in three groups: (i) native particles whose water content is found to be always smaller than the capillary condensation water content ($w_{cap} \approx 0.21$), (ii) agglomerated structures (nuclei and agglomerates) whose water content is higher than the capillary condensation value and lower than the plastic limit value for durum wheat semolina ($w_p \approx 0.59$, defined as the water content at which a sample keeps its deformation after each applied stress (Atterberg, 1911)),

(iii) dough pieces whose water content is found to be higher than the plastic limit and that are saturated with water (Wilson and Rough, 2006).

IV.1.4.2.2. Structure heterogeneity

For a given liquid binder content, characterized by $(\bar{w}_i, \bar{\phi}_i)$, the structures are separated on sieves (j) according to their size. It is then possible to calculate, for the remaining on each sieve, and for each experimental wetting, the liquid content (Eq. IV.8) and the solid volume fraction relative deviation (Eq. IV.9):

$$x_{ij} = (w_{ij} - \bar{w}_i) / \bar{w}_i \quad (\text{Eq. IV.8})$$

$$y_{ij} = (\phi_{ij} - \bar{\phi}_i) / \bar{\phi}_i \quad (\text{Eq. IV.9})$$

where x_{ij} (resp. y_{ij}) is the liquid content (resp. the solid volume fraction) relative deviation of agglomerates from the sieve j for a liquid content i . For each experimental wetting, the relative deviation indicates the fluctuations of water content or solid volume fraction around the mean value.

III.1.4.3. Results and Discussion

Figure IV.22 depicts the cumulative particle size curve obtained for each experimental wetting \bar{w}_i . According to the increase in \bar{w}_i , it is possible to observe an increase in both the median diameter d_{i50} and a shift to the right of the size distributions. As mentioned in paragraph IV.1.3.2.2.1 and depicted on Figure IV.23, the twin analysis of the water content and granulometric distributions makes it possible to distinguish between (i) native semolina particles, (ii) agglomerated structures (nuclei and agglomerates), and (iii) dough pieces.

Four major stages can be highlighted. A nucleation stage, that occurs at the beginning of the wetting stage. During this stage, the granular bed is only composed of native semolina particles and nuclei. The nuclei are characterized by a water content which is higher than the capillary condensation limit ($w_{cap} \approx 0.21$) and a mean size that is found to be close to $d_{50}^N = 600 \mu\text{m}$.

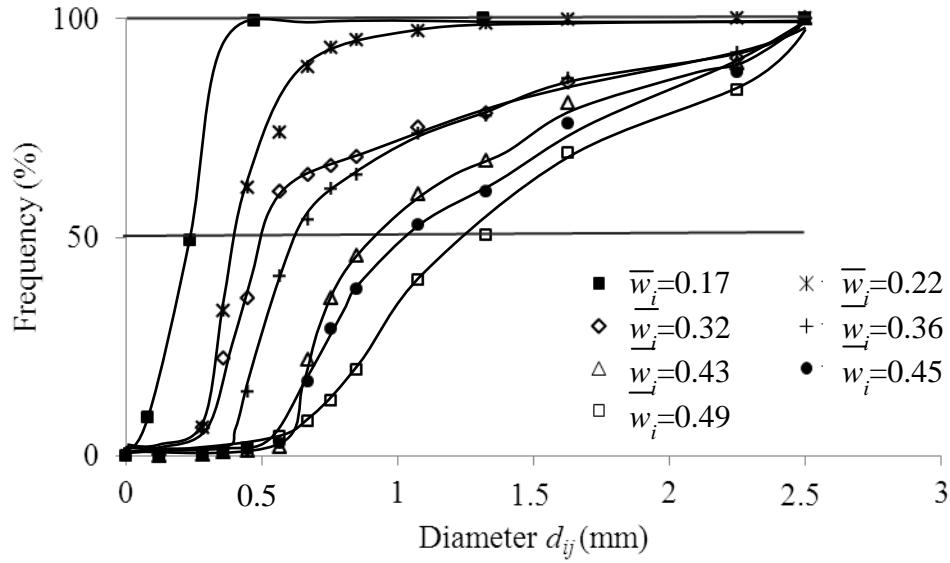


Figure IV.22. Cumulative particle size curves of wheat semolina structures obtained for each experimental wettings $\overline{w_i}$.

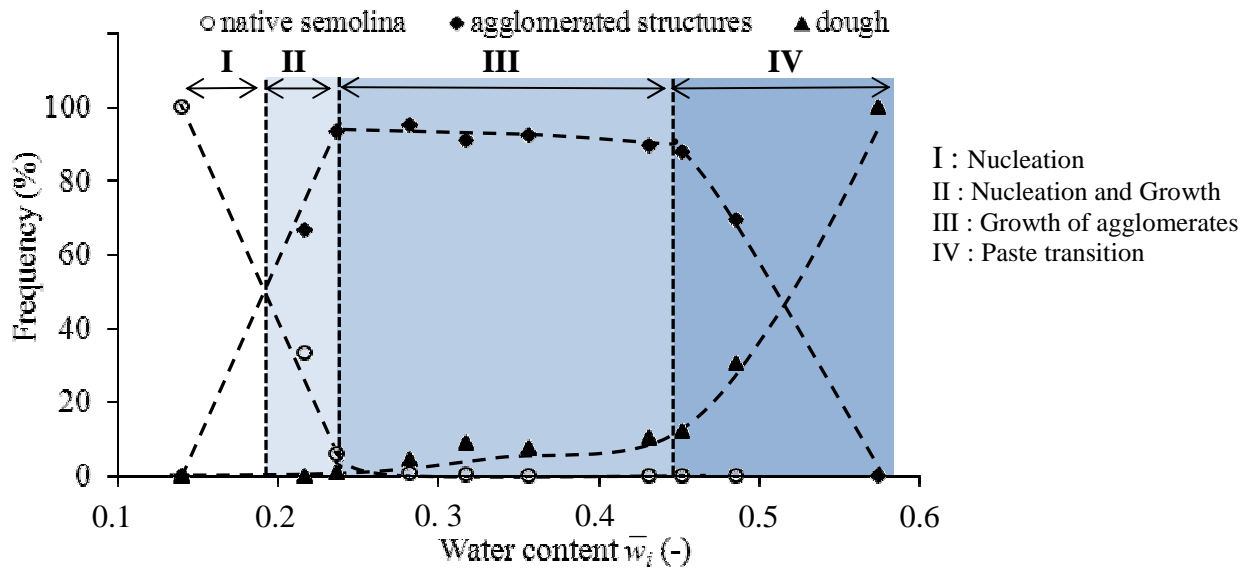


Figure IV.23. Evolution of mass population balance according to water content $\overline{w_i}$.

When the mean water content increases, agglomerates start to appear in the granular bed as a result of nuclei association. Agglomerates can be differentiated from nuclei by their higher water content and their lower solid volume fraction. This stage called nucleation and growth regime (depicted on figure IV.23), during which the granular bed is composed of native semolina particles, nuclei, and agglomerates, remains until native semolina particles disappear (when $\overline{w_i} \approx 0.25$). This water content can be considered as a critical value that separates the

nucleation regime and the strict regime of agglomerates' growth (Figure IV.23). When agglomerates become saturated with binder, their association leads to dough pieces (Knight, 2004) which remain in the medium until a water content corresponding to that of a percolation threshold. The later corresponds to the dough transition and occurs for a mean water content that is close to the plastic limit of durum wheat semolina ($w_P \approx 0.59$).

In the growth regime, a decrease in the solid volume fraction (Figure IV.24) together with an increase in the median diameter (Figure IV.25) is observed during wetting. This growth stage corresponds to the stage III of Betz *et al.* (2003) diagram for which the mixture resistance and the power consumption remain constant. This result shows that agglomerates do not consolidate during their growth. On the contrary, this growth is associated with a relative expansion and an inter-structures void incorporation. These two phenomena (growth and expansion) are not usually observed during wet agglomeration in high shear mixer (Iveson *et al.*, 2001)]. In a low shear mixer and during the growth regime, the association of nuclei leads to a fractal growth already shown by Rondet *et al.* (2010a, 2010b). As the fractal growth develops, the added liquid binder progressively fills the agglomerates pore network. The increase in saturation degree, analyzed by the gap between the saturation curve and the textural curve of agglomerated structures (Rondet *et al.*, 2010a) (Figure IV.24), shows that the pore network filling occurs faster than its volume expansion. The agglomerates become saturated for a water content close to the plastic limit ($w_P \approx 0.59$). For this water content, the change of the agglomerates mechanical properties does not allow the conservation of the fractal structuring and thus the fractal growth stops.

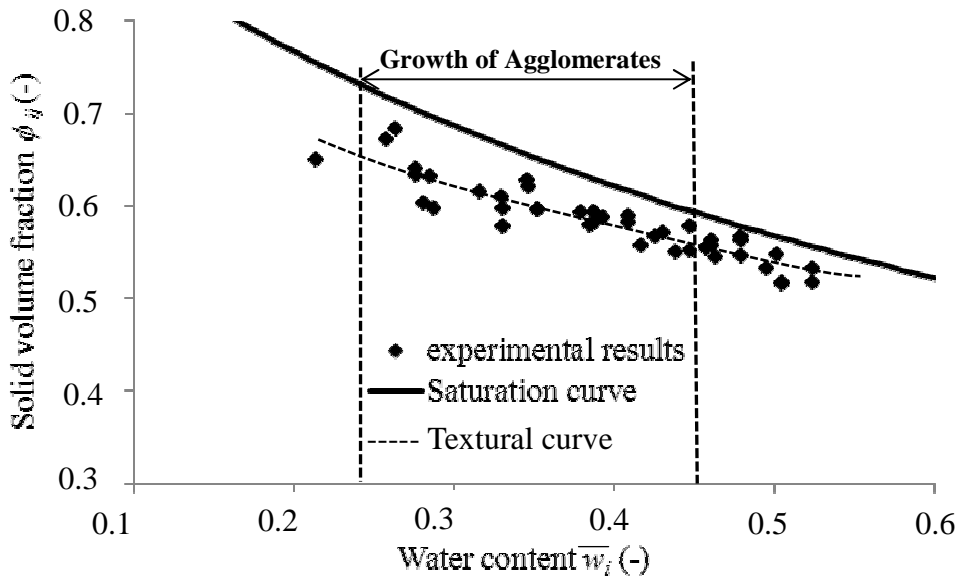


Figure IV.24. Evolution of agglomerates solid volume fractions according to water content $\overline{w_i}$.

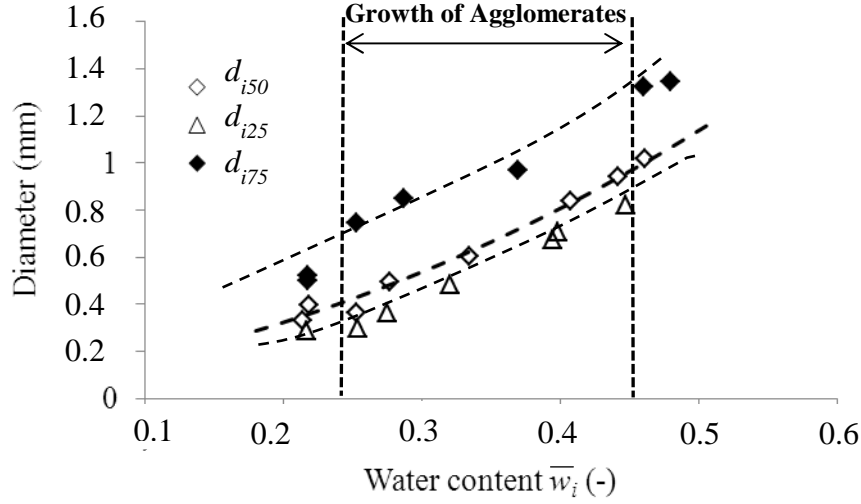


Figure IV.25. Evolution of agglomerates diameters according to water content $\overline{w_i}$.

Figure IV.26 depicts the solid volume fraction evolution (ϕ_{ij}) according to the structures diameter (d_{ij}) for the granulometric quartiles (d_{i25} , d_{i50} , d_{i75}). For each water content corresponding to the agglomerates growth regime, experimental data depicting the evolution of solid volume fractions with diameters are well correlated (correlation coefficients always higher than 0.96) by the following power law (Eq.IV.10):

$$\phi_{ij} = \phi_N \left(\frac{d_{ij}}{d_{50}^N} \right)^{Df-3} \quad (\text{Eq.IV.10})$$

In equation IV.10, d_{50N} and ϕ_N are respectively the median diameter and the mean solid volume fraction of nuclei and Df the mass fractal dimension. The mass fractal dimension, defined by Eq.IV.10, describes the structuring process that leads to agglomeration (Julien and Bottet, 1987).

This observation confirms the results obtained by Rondet *et al.* (2010a, 2010b) carried out in a low shear planetary mixer on several granular media. The results obtained show that the mass fractal dimension is not dependent on the granulometric quartile of the considered structures (nuclei or agglomerates). For d_{i25} , d_{i50} and d_{i75} , $Df \approx 2.84 \pm 0.025$. This power law supports the statement that wet agglomeration consists in a fractal process that could be considered to remain the same whatever the studied quartile (same value of Df). However, these results do not make it possible identify the layout law which contributes to the fractal agglomeration.

In order to analyze more precisely the mechanisms of particles association, it is necessary to study more precisely the hydro textural parameters and specially their fluctuations.

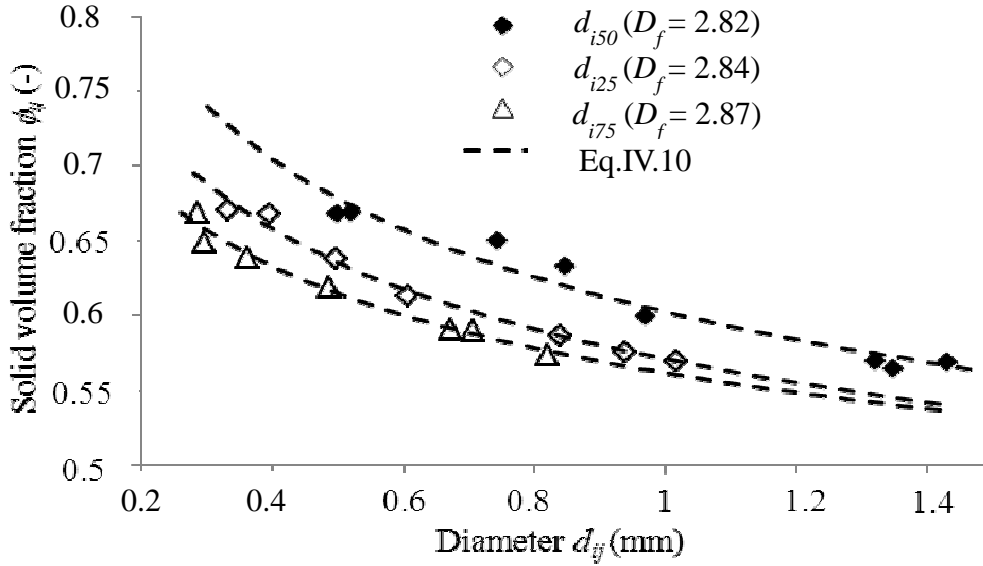


Figure IV.26. Evolution of agglomerates solid volume fractions according to their diameter d_{ij} .

Whatever the experimental wetting, the analysis of water content and solid volume fraction standard deviations indicates the coexistence of several categories of structures. Figure IV.27 depicts the standard deviation of the water content (x_{ij}) and solid volume fractions (y_{ij}) according to particles diameters for all experimental wettings. For all experimental wettings, small particles water content is relatively lower than the mean water content (Figure IV.27a) and their solid volume fraction is higher than that of other structures (Figure IV.27b). On the other hand, large particles are characterized by a higher water content and a lower value of solid volume fraction comparatively to the mean values. The water content of the biggest particles is close to the plastic limit and their saturation degree tends to 1. For all experimental wettings considered in Figure IV.27, the population balance (Figure IV.123) indicates that the medium does not contain native semolina anymore and that the structures belong to nuclei and agglomerates classes. When low water contents are considered, the mass fraction of nuclei is higher than that of agglomerates. During the agglomeration process, nuclei coalesce to form agglomerates that progressively constitute the most important population from a mass point of view.

On figure IV.27, two populations can be distinguished: (i) a population whose diameter is in between the size of the biggest semolina native particles ($\sim 400\text{ }\mu\text{m}$) and $800\text{ }\mu\text{m}$, (ii) a second population whose diameter is higher than $800\text{ }\mu\text{m}$. Elements that belong to the population whose size is $600\text{ }\mu\text{m} \pm 200\text{ }\mu\text{m}$ are identified as nuclei. For these later, and whatever the experimental wetting, the water content standard deviations are always negative and constant whatever the size of nuclei. This constancy which is found for all experimental wettings indicates that the nuclei water content increases proportionally to that of the mean water content value. This result is the consequence of the spraying method and of the quality of the mechanical agitation which lead to the homogeneous wetting of nuclei.

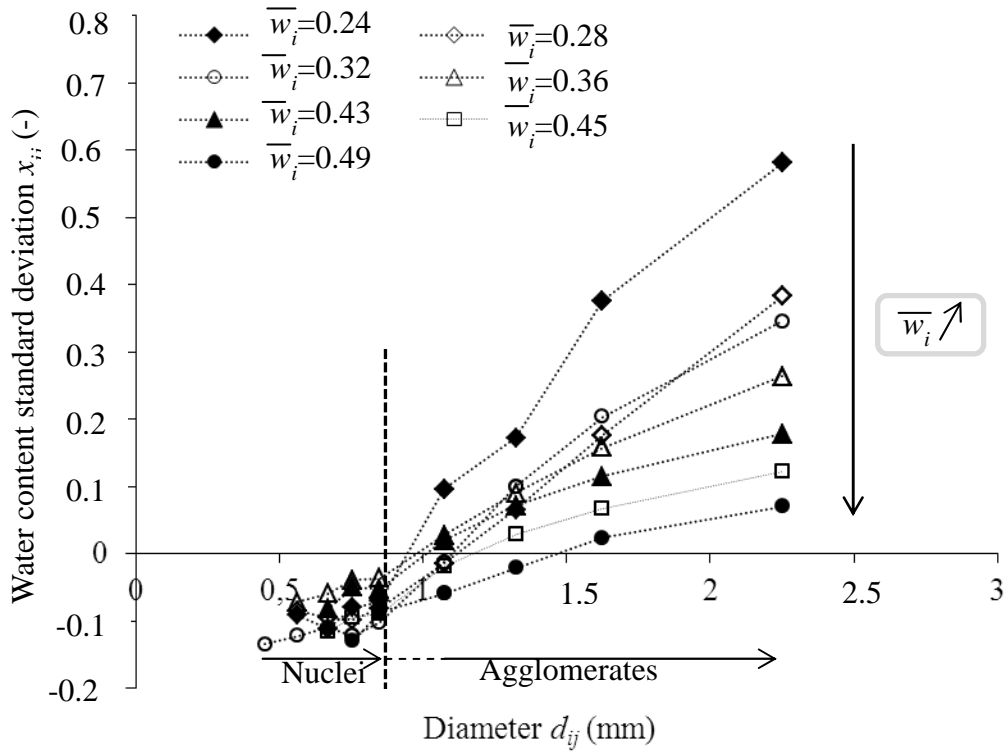
For each wetting, the agglomerates generated (diameter $> 800\text{ }\mu\text{m}$) have a positive standard deviations and their water content increases with their size. Actually, the relation between the water content standard deviation and the particles diameter is almost linear ($x_{ij} \propto d_{ij}$). This result is explained by the fact that the sprayed water is mainly localized on the nuclei surface as isolated drops. These latter contribute to create menisci between nuclei inducing their coalescence, thanks to the action of capillary forces, to generate agglomerates. If the water have penetrated the volume of the generated structures, the dependence between the water content standard deviations and the diameter would follow a cubic relation. If the drops were localized on the nuclei surface in the form of a film, the dependence between the water content standard deviations and the diameter would follow a quadratic relation.

The slope of the straight line $x_{ij}(d_{ij})$ decreases as wetting increases. This is due to the fact that, for high wettings, the bulk is, from a mass point of view, mainly composed of the most wetted fractions influencing then the mean value of the water content.

Concerning the solid volume fraction, it is shown in Figure IV.27b that the value of the solid volume fraction standard deviation of nuclei and agglomerates does not depend on the experimental wetting. For nuclei, it is always positive and decreases almost linearly from the smallest one to the largest one, *i.e.* the small nuclei are more compact than larger one. The nuclei show an important solid volume fraction differential. This last is related to the heterogeneity of particles and sprayed droplets size. For agglomerates, whose size is higher than $800\text{ }\mu\text{m}$, the solid volume fraction standard deviation is negative and decreases linearly with their diameter, *i.e.* the large agglomerates are less compact than smaller one. The mean solid volume fraction decreases with wetting (Figure IV.24). The fact that fluctuations do not depend on wetting indicates that the solid volume fraction of each structure (nuclei and agglomerates) decreases in the same proportions as the mean solid volume fraction.

Nevertheless, the differential from the mean is all the more high that structures are very small or very large.

a



b

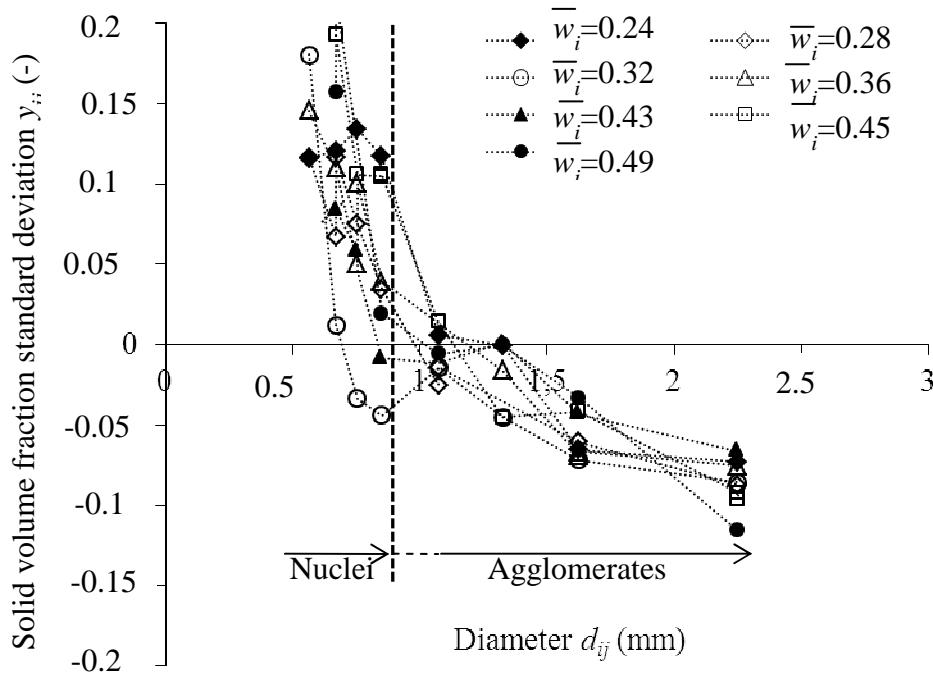


Figure IV.27. Standard deviation of agglomerates: a) Water content; b) solid volume fraction according to their diameter d_{ij} .

The analysis of these results reveals that, for a given wetting, and whatever the value of the mean water content, the hydro-textural stories of nuclei and agglomerates, coexisting at the same time in the bulk, are different. For example, if agglomerate would come to break, it would create two sub-elements whose size would be equal to that of nuclei but whose water content and solid volume fraction standard deviation would not be the same than nuclei. If layering mechanism would be involved in the growth process (bonding of small native particles around a nuclei), the solid volume fraction standard deviation of the generated structures would be positive. However, the phenomena related to the two examples above mentioned are not observed. The wet granulation process studied in this work produces two very distinct populations corresponding to nuclei and agglomerates. This makes it possible to suggest that the agglomeration process is mainly induced by associations rather than by rupture.

This observation is supported by the low shear conditions induced by the mixer and by the spray regime which is described as "intermediate" when considering the nucleation regime map of Hapgood *et al.* (2003)). To identify the major mechanism contributing to the structure layout, that must be in accordance with the fractal growth observed when considering the mean hydro textural and dimensional data characterizing the population, it seems interesting to combine the fluctuations of water content and solid volume fraction standard deviation. Figure 7 shows that, whatever the structures considered (nuclei or agglomerates), fluctuations of solid volume fraction and water content are correlated. The nuclei produced at the beginning of the wetting stage keep, during mixing, a high solid volume fraction and a low water content when comparing to the mean values of these two parameters.

The agglomerates are generated by the association of these nuclei. During the growth stage, fluctuations in their water content and solid volume fraction are correlated (Figure IV.28). If different categories of structures (discriminated by size, water content and solid volume fraction) would interact each other by binding, fluctuations in hydro textural measurements would be independent. This correlation result can be thus interpreted as the fact that the agglomerates grow thanks to the association of structures that belong to the same category when considering their hydro-textural characteristics. This is the layout law that is responsible for the fractal growth (Figure IV.29). As hydro textural properties are related to the size of structures, the association law is thus based on an association by size of structures.

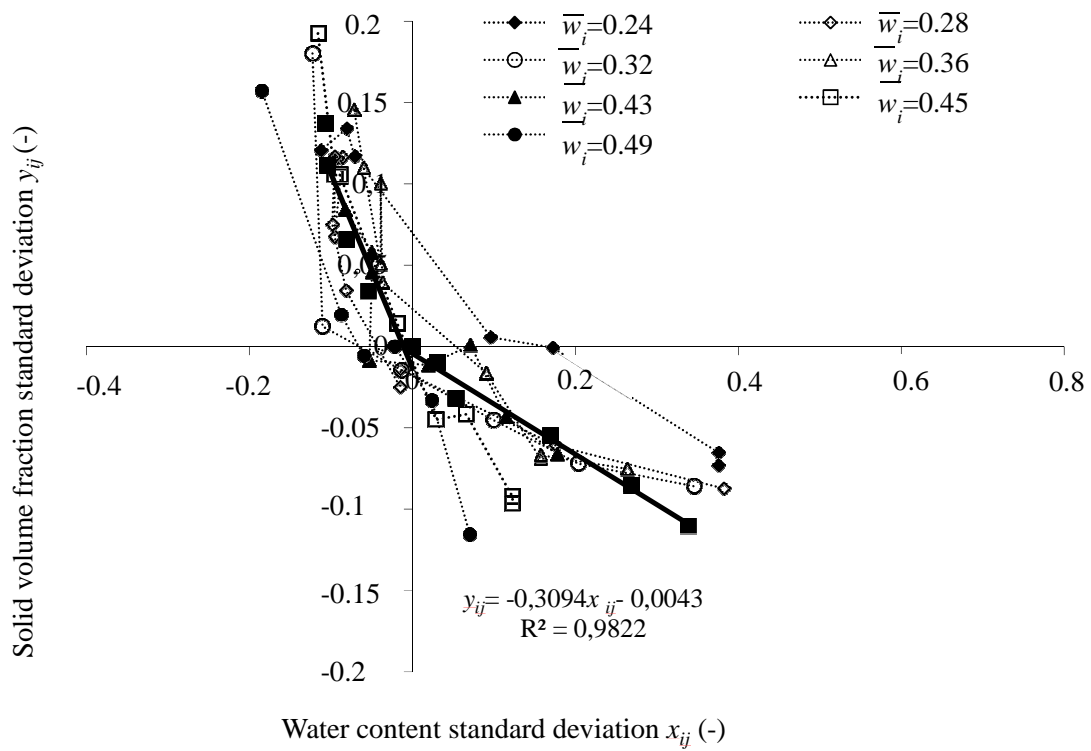


Figure IV.28. Solid volume fraction standard deviation of agglomerates according to their water content standard deviation.

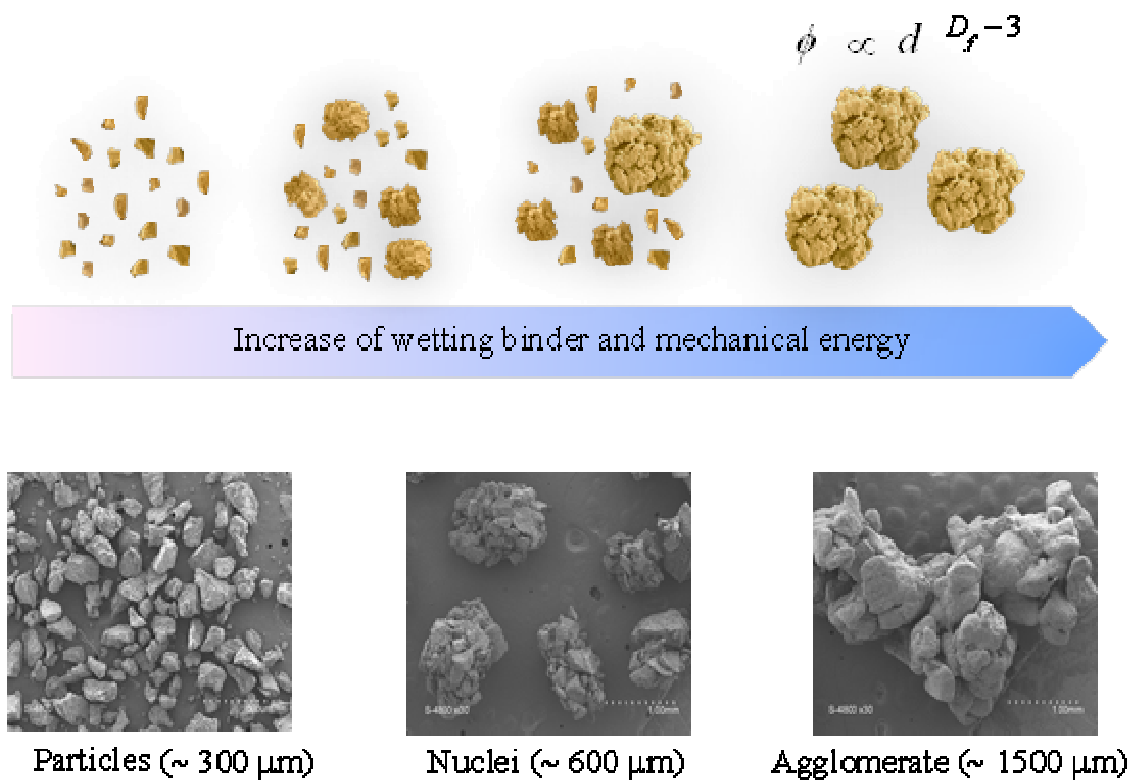


Figure IV.29. Sketch of association law inducing fractal growth.

IV.1.4.4. Conclusion

Powders wet agglomeration results from the tween action of a mechanical energy and liquid binder addition. Mechanical energy generates a stress field that structures the particles and ensures their residence time in the wetting zone. The addition of a wetting liquid binder allows the wetted particles to bond together. Wet agglomeration process results then from the succession of contacts and/or collisions between structures that will stick even more easily that their characteristics (size and solid volume fraction) are close. From the first drop of liquid added, dimensional and textural heterogeneities appear in the mixer between primary particles and wetted nuclei that are less dense and larger than the particles. During the successive experimental wettings, this heterogeneity increases as agglomerates appear in the bulk. These last, resulting from the association of smaller nuclei, are more humid and less dense than nuclei. Our results show that progressive associations are carried out between structures of the same size and hydro-textural class. It is the major “association law” which leads to the fractal structuring of agglomerates processed in low shear mixer under progressive wetting.

IV.2. Etude de l'agglomération de poudre de lait en lit fluidisé

IV.2.1. Milk powder agglomerate growth and properties in fluidized bed agglomeration

L'agglomération en lit d'air fluidisé est utilisée pour produire de gros agglomérats poreux et secs avec des propriétés d'instantanéité améliorées. Elle résulte de la répétition de différentes étapes : mouillage de la surface des particules, collision et collage entre les particules, et séchage. Ces derniers dépendent des conditions opératoires et des propriétés initiales du produit.

Dans ce travail, l'objectif était alors d'étudier l'impact des conditions opératoires (débit d'eau pulvérisée, charge et taille des particules initiales) et la réactivité de la poudre de lait (poudres de lait entier et écrémé) sur les mécanismes d'agglomération et d'identifier le mode d'association des particules de poudre de lait. Le suivi de la croissance des agglomérats au cours du temps a été effectué en prélevant des échantillons pour des intervalles du temps réguliers. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une publication : **Barkouti A.**, Turchiuli C., Carcel J.A., Dumoulin E., Milk powder agglomerate growth and properties in fluidized bed agglomeration, Dairy Science & Technology, **2012**, soumise.

IV.2.1.1. Introduction

Food powders are largely produced and used as ingredients in many food formulations or consumed as end products such as milk powder, instant coffee, sugar, infant formulas, *etc.* The importance of food powders production and consumption is mainly linked to the convenience offered by powders, especially regarding their chemical and microbiological stability due to reduced water content, which also leads to reduced mass and easier and more economic transport (Forny et al., 2011). But powders must have good end-use properties, and an agglomeration step is often necessary to produce instant products dispersing and/or dissolving quickly in liquids (water, milk) with a good flowability.

Different agglomeration technologies are available. In particular, **fluidized bed agglomeration** of individual particles (100 – 200 μm) is used to produce large and porous dry

agglomerates (700 μm – 1 mm) with modified properties such as density, flowability, mechanical resistance and instant properties. Initial particles are fluidized in rising hot air and sprayed at their surface with a liquid (binder solution or water) to render them locally sticky. Collisions between fluidized wet "sticky" particles allow adhesion with the formation of either liquid or sinter bridges through viscous flow in the case of amorphous powders (Fries et al., 2010). The simultaneous drying by the hot fluidization air ensures the consolidation of the new structure formed. Drying must be controlled to avoid collapse of the particle bed (insufficient drying) or insufficient wetting leading to no agglomeration (too much drying). The repetition of the different steps of wetting, collision, adhesion, drying and mixing leads to the progressive growth of agglomerates in which initial particles still can be identified. Fluidized beds are characterized by efficient mixing and intensive heat and mass transfer. In top sprayed fluidized beds, it was shown that, despite the efficient mixing of particles, three thermal regions can be identified (the Wetting-active zone, the Isothermal zone, the Heat transfer zone), with size depending on the operating parameters. Agglomeration is thought to occur mainly in the wetting-active zone where temperature and humidity conditions allow having sticky particles (Jimenez et al. 2006; Heinrich et al. 2003; Maronga and Wnukowski 1997 and 1998). Fluidized bed agglomeration is a complex process in which many parameters interact influencing the growth kinetics and the structure and properties of the agglomerates obtained. Some are linked to the product (composition, size, size distribution, "surface reactivity"), others are linked to the equipment (geometry of the chamber, way of introducing the sprayed liquid, air disperser) and to the process. Especially, the spraying rate of the liquid, the droplet size, the flow rate, temperature and humidity of the fluidizing air and the particle load may have an important effect on the agglomeration process. Several studies have shown that the increase of the liquid spraying rate (Niskanen et al. 1990; Dewettinck et al. 1998) or of the sprayed droplets size (Waldie et al. 1987) leads to produce larger agglomerates. And an increase of the initial particle load may make fluidization inefficient and lead to large clusters due to local wetting and to an excess of particles not well fluidized.

In this work, milk powder was used as a model food powder. Milk particles are complex mixtures of carbohydrates, proteins, minerals and fats. During fluidized bed agglomeration with water spraying in hot air, amorphous carbohydrates are likely to undergo glass transition due to the plasticizing effect of water wetting locally the particles. If the surface viscosity becomes locally lower than 10^8 Pa.s, the critical viscosity corresponding to sticky particles, sinter bridges may be formed when particles collide (Palzer 2011). At the same time, fats, known to be over-represented in the first layers of the particle surface, even in skim milk

particles (Kim et al. 2009 ; Murrieta-Pazos et al. 2011), may melt and also contribute to adhesion between colliding particles. Although agglomeration is an important step in the production of “instant milk powder”, only few papers were published on this matter (Banjac et al., 1998 and 2009; Koga et al., 1989; Neff et al., 1968; Turchiuli et al., 2012).

The aim of this study was to investigate the **influence of some process** (sprayed water flow rate, particle load) **and product parameters** (composition, initial particle size) **on the growth of skim (SMP) and whole (WMP) milk powder agglomerates** in order to understand the mechanisms involved during wet agglomeration in fluidized bed and their impact on the physical and handling properties of agglomerates and powders.

IV.2.1.2. Materials and Methods

Skim and whole milk powders (Table IV.6), provided by Lactalis (France), were sieved between 100 and 250 μm (Analysette 3 Spartan, Fritsch, Ge — 200 g, 4 min, amplitude of vibration 2.5 mm) to get initial particles with similar mono-modal particle size distribution. After sieving, they had a median diameter of 198 μm and 235 μm respectively. For skim milk powder, a second size fraction with a median diameter of 350 μm (sieved size fraction > 250 μm) was also prepared. Their initial water content was 4.9 and 5.3 g/100g Dry Matter respectively for SMP and WMP.

Table IV.6. Bulk composition (% w/w) of skim and whole milk powders.

	Skim milk powder (SMP)	Whole milk powder (WMP)
Carbohydrates	53	40
Proteins	37	25
Fats	< 1	30
Minerals	9	5

Agglomeration trials were performed in a bench scale batch fluidized bed granulator (UniGlatt, Glatt, Ge) (Figure IV.30). The conditions tested are summarized in Table IV.7.

They were chosen in order to have, in any case, at the end of the trial, the same ratio between the total mass of water sprayed and the mass of milk particle in the bed e.g. 55 g water/100 g particle ± 1 g/100 g. For trials 2 and 3 corresponding respectively to a smaller spraying flow rate and a larger particle load, this led to trials with different spraying durations (e.g. 38 and 40 min respectively compared to 30 minutes for other trials).

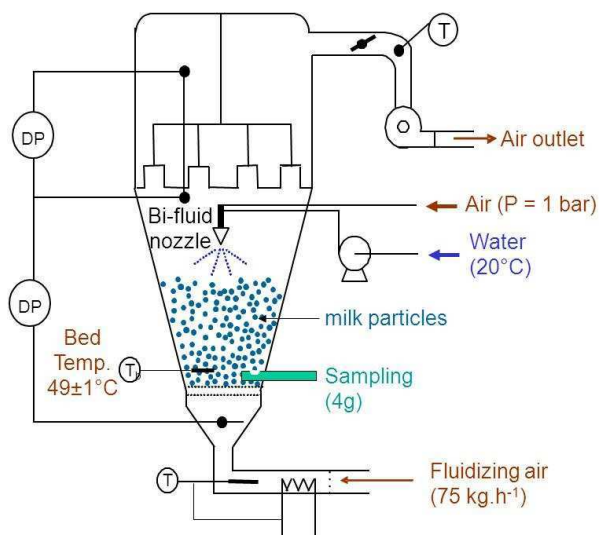


Figure IV.30. Batch fluidized bed granulator (Uni-Glatt).

For all the trials, the hot air flow rate was similar and kept constant ($75 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$), allowing an initial fluidized bed height of about 26 cm (about 1 cm below the nozzle liquid tip), and ensuring a good fluidization of the particles along the trial, but the powder bed height was not controlled.

At first, initial particles were heated up (12-20 min) in the fluidizing air to reach a stable bed temperature T_b of $55 \pm 1^\circ\text{C}$. Then, distilled water (20°C) was top sprayed using a two-fluid nozzle (type 970, Schlick) with a relative air pressure of 1 bar (spraying air flow rate inferior to $1 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$). The sprayed water drops had a median volume diameter d_{50} of about $39 \mu\text{m}$ for the water flow rates tested (Spraytec*, Malvern, Fr). The pulverization of water caused a decrease of the bed temperature T_b of about 10 to 15°C (Figure IV.31). In order to have the same constant bed temperature $T_b = 49 \pm 1^\circ\text{C}$ during the pulverization for all the trials, the inlet air temperature was adjusted along the trials.

Additional experiments were carried out in similar conditions with both skim and whole milk powders fluidized in hot air without water pulverization to check the effect of heating in the agglomeration process (i.e. melting of some surface components).

During the trials, samples (approximately 4 g) were regularly taken in the bottom of the fluidized bed (6 cm above the air disperser) at preset times (\approx each 5 minutes) with a perforated tube. The final agglomerated powder was immediately recovered into hermetic jars (without cooling stage) and stored at ambient temperature before analysis within the following twenty four hours.

Table IV.7. Operating conditions for the agglomeration trials (total sprayed water 55g/100g particle ± 1 g/100g, $T_b 49 \pm 1^\circ\text{C}$, air flow rate 75kg.h^{-1}).

Trial n°	Powder	Load (g)	d_{50} (μm)	Water flow rate (g.min^{-1})	Spraying duration (min)	Sprayed water (g)
1	SMP	300	198	5.64	30	169.7
2		300		4.33	38	170.7
3		400		5.48	40	219.2
4		300	350	5.43	30	163.1
5	WMP	300	235	5.5	30	165

Particle size distribution was obtained by manual sieving (2 g, 2 min) using a series of 14 sieves (diameter 5 cm) with apertures between 100 and 2000 μm according to a $2^{1/3}$ geometric progression. Powder water content was measured by oven drying (105°C , 1g, 24 h). Final powder wettability was estimated by measuring the time required for 5g of powder to completely sink in 100 mL of water (20°C). Bulk and tapped densities were obtained measuring the volume occupied by a given mass of powder in a 25 mL test tube before and after 1250 falls (density tester, Varian, Fr). Flowability was estimated measuring the time required for 10 g of powder to flow out of a calibrated funnel (AFNOR NFB 35032). The water activity was measured by capacitance hygrometer method (Thermoconstanter, Novasina).

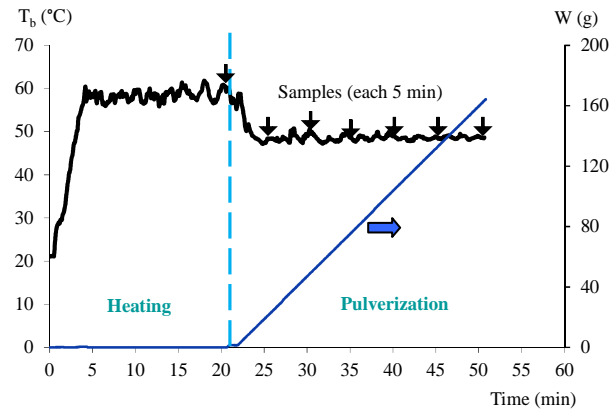


Figure IV.31. Evolution of the bed temperature T_b and weight of water sprayed W during an agglomeration trial.

IV.2.1.3. Results and discussion

When fluidizing milk particles in hot air without spraying water, no evolution of the particle size distribution was observed (Figure IV.32). The agglomeration process therefore required spraying water on the particle surface to render it sticky. And, in the studied conditions, the growth of milk agglomerates may be attributed mainly to carbohydrates.

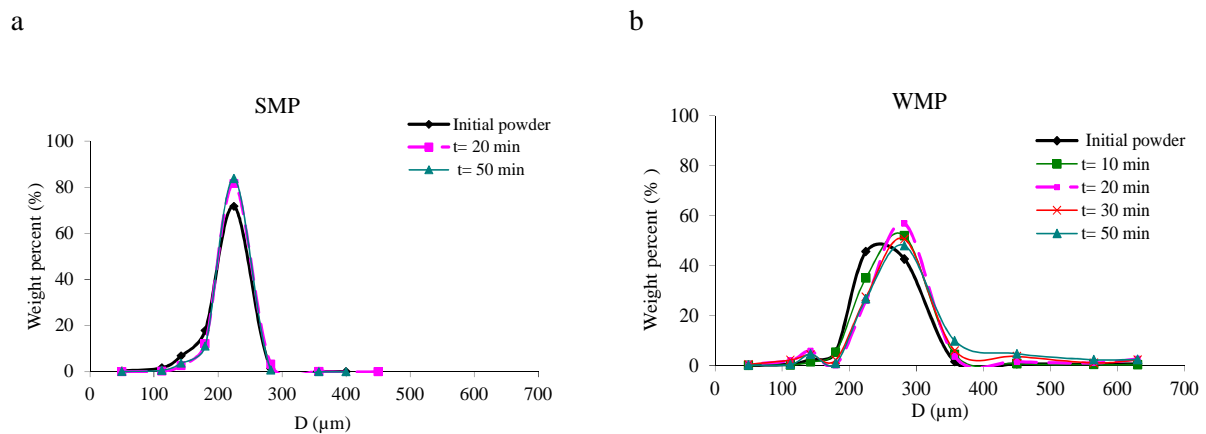


Figure IV.32. Particle size distributions of skim (a) and whole (b) milk samples taken during trials without spraying water.

IV.2.1.3.1. Repeatability of agglomeration trials

Trial 1 with skim milk powder was repeated three times (1, 1a and 1b), keeping the same operating conditions, in order to check the influence of “not controlled” parameters on the

evolution of the particle size distribution and water content of samples. Especially, the relative humidity HR_{air} and water content Y of the fluidizing air taken from the outside were not controlled and may vary from one trial to another (Table IV.8). The sprayed water flow rate also slightly varied despite the same settings of the pump, and the manual regulation of the bed temperature T_b led to some differences (± 1 to 2 °C) between each trial.

The evolution of the median diameter d_{50} of the samples was similar for the three trials (Figure IV.33a), but the evolution of the water content (Figure IV.33b) was a little bit different for trial 1a. The lower water content of the samples in this case may be explained by the lower water content Y of the drying air (5 g.kg^{-1} to be compared to 7 g.kg^{-1} for trials 1 and 1b) and the higher bed temperature (50.7°C compared to 48.2 and 49.3°C) (Table IV.8) corresponding both to more efficient drying conditions leading to drier agglomerates.

From these results it seems that repeatability concerning agglomerate growth was good (sufficient) and made it possible to compare between the trials performed in different operating conditions. But results concerning the water content will have to be considered carefully since subjected to some variation due to the “not controlled” parameters.

Table IV.8. Ambient air temperature T_{air} , relative humidity RH_{air} , water content Y and inlet temperature $T_{hot\ air}$; bed temperature T_b and water flow rate measured during agglomeration trials 1, 1a and 1b.

Trial	T_{air} (°C)	RH_{air} (%)	Y (g.kg ⁻¹ dry air)	$T_{hot\ air}$ (°C)	T_b (°C)	water flow rate (g.min ⁻¹)
1	14	69	7	71.5-68	48.2	5.64
1a	17	44	5	70	50.7	5.63
1b	22	42	7	70-65	49.3	5.64

IV.2.1.3.2. Influence of process and products parameters on agglomerates growth

Both the kinetics and mechanism of agglomerates growth were studied for different sprayed water flow rate and initial particle load, size and composition.

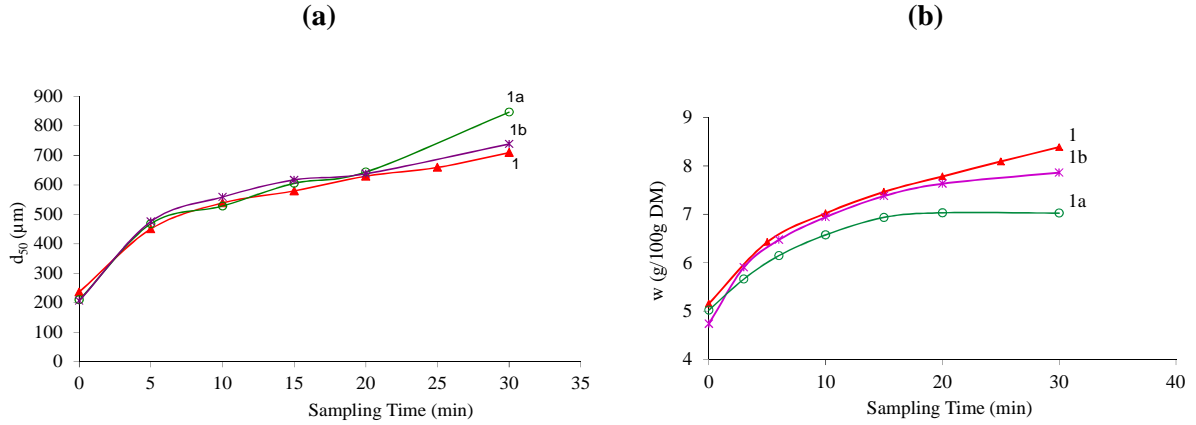


Figure IV.33. Evolution of the mass median diameter (a) and water content (b) of samples for agglomeration trials 1, 1a and 1b.

IV.2.1.3.2.1. Growth kinetics

Figure IV.34 depicts the evolution of the median diameter d_{50} and relative water content increase $(w-w_0)/w_0$ of the samples taken each 5 minutes during the pulverization stage. For all the conditions tested, similar evolution were observed with, during the first minutes, a rapid increase of the median diameter and particle water content, and then a slow down followed, in some cases, by a stabilization especially for the water content increase. This evolution is typical for soluble particles (Jimenez, 2007).

Comparing with trial 1, the decrease of the water flow rate (trial 2) or the increase of the particle load (trial 3) decreased the growth kinetics and led to a lower increase of the moisture content of the powder (Figure IV.34). In both cases, the ratio between the quantity of water sprayed per unit time and the mass of particle in the fluidized bed, corresponding to a specific rate of wetting, is decreased (from $19 \cdot 10^{-3}$ to about $14 \cdot 10^{-3} \text{ g water} \cdot \text{g}^{-1} \text{ solid} \cdot \text{min}^{-1}$). At a given time, less water is therefore available at the surface of each particle to contribute to its stickiness and to the formation of bridges.

When increasing the size of the initial particles (trial 4 – 350 μm instead of 198 μm for trial 1), no modification was observed in the evolutions of the relative water content increase, and the evolution of the median diameter had a similar shape with a constant gap upward corresponding to the initial size difference (about 150 μm) (Figure IV.34). As a consequence, the evolution of the size increase $(d_{50} - d_{50}^0)$ with time was similar for trials 1 and 4 despite

the different size ratio between the sprayed liquid drops and the particles ($39/198 = 0.2$ for trial 1 compared to $39/350 = 0.11$ for trial 4) (Figure IV.35). In this range of variation, this parameter does not control the growth kinetics of agglomerates.

To end, when agglomerating whole milk particles (trial 5) instead of skim milk particles (trial 1) in similar conditions, no difference was observed in the evolution of the median diameter with time and only a small gap upward appeared in the evolution of the water content increase (Figure IV.34). This gap may be attributed to the higher hygroscopicity of whole milk powder compared to skim milk powder. But, since no difference occurred in the growth kinetics, it seems that this has no influence on the development of the surface stickiness attributed to the presence of carbohydrates. Despite a different bulk composition skim and whole milk powders may have a close surface composition (Murrieta-Pazos et al., 2011), and therefore a similar surface “reactivity” regarding agglomeration which seems to be linked to the presence of lactose bringing stickiness.

IV.2.1.3.2.2. Growth mechanism

The growth mechanism of agglomerates was investigated through the evolution of the particle size distribution with the spraying time (Figure IV.36a). For all the trials, similar evolutions were obtained with an intermediate population ($\sim 315 \mu\text{m}$) appearing within about the first 3 minutes of the agglomeration process and then disappearing progressively. At the same time, the main population of agglomerates grew from an initial size of about $400 \mu\text{m}$ to a final d_{50} of about $700 \mu\text{m}$ (Table IV.9). Moreover, the evolution of the mass fraction in each size class with time (Figure IV.36b) showed three typical evolutions corresponding to the three populations. The first population corresponding to the initial particles was characterized by a fast decrease in mass percentage during the first minutes of water pulverization (Figure IV.36c). As the proportion of initial particles decreased, the proportion of intermediate particles increased rapidly during the first minutes and then decreased progressively while the third fraction, corresponding to agglomerates, increased progressively with a slow down when almost all the initial particles had disappeared.

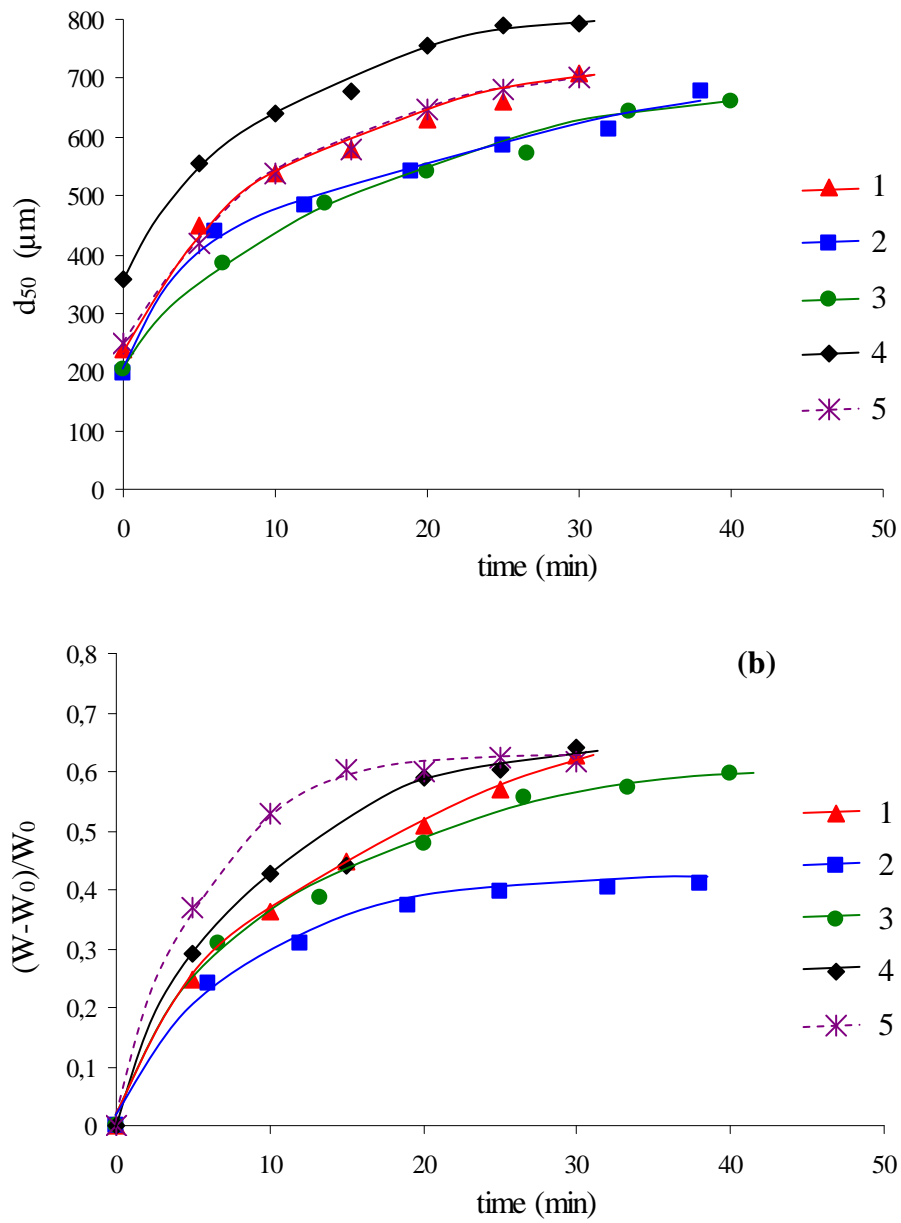


Figure IV.34. Evolution of the mass median diameter d_{50} (a) and relative water content increase $((W-W_0)/W_0)$ (b) during agglomeration.

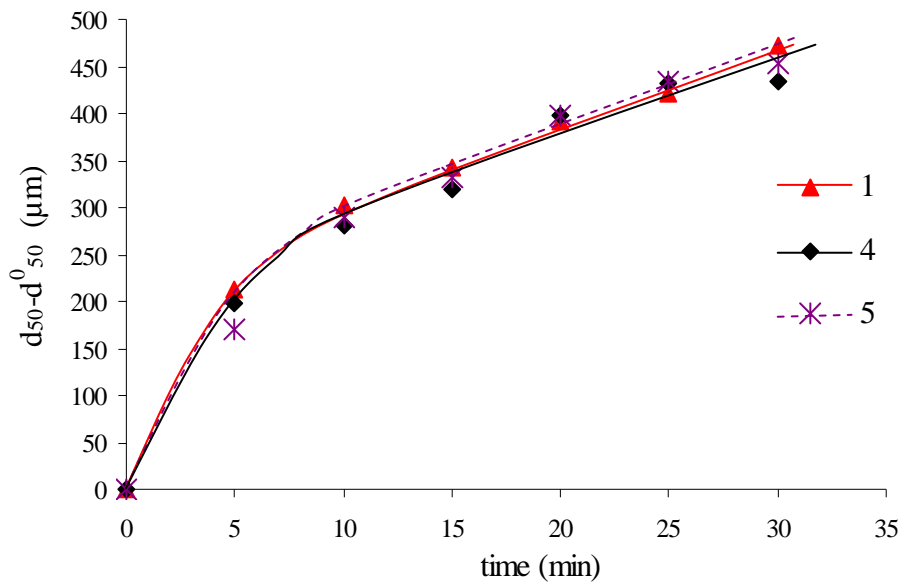
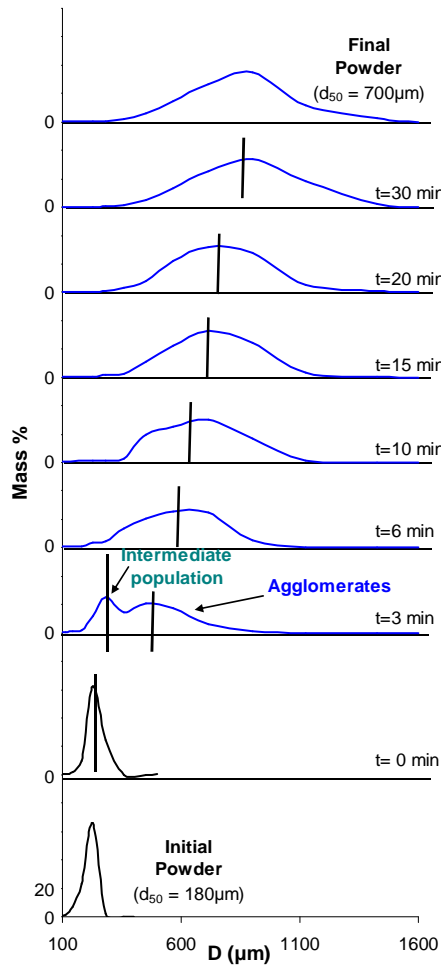


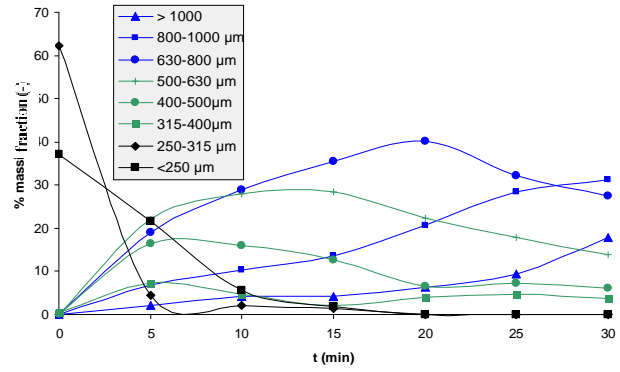
Figure IV.35. Evolution of the median diameter increase ($d_{50} - d_{50}^0$) of the samples with time.

The optical observation of skim and whole milk agglomerates during their growth showed that agglomerates develop a porous structure with irregular shape (Figure IV.37). This is consistent with a class by class growth mechanism with first, the association of initial particles into rather compact intermediate structures and second, the association of these structures into larger and larger loose agglomerates.

a



b



c

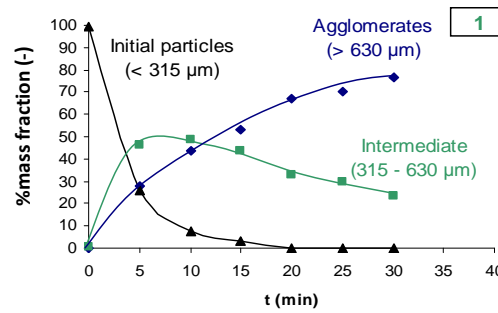


Figure IV.36. Evolution of the particle size distribution (a); of the mass fraction in each size class (b) and of the mass fraction of the three populations (c) with time during agglomeration trials.

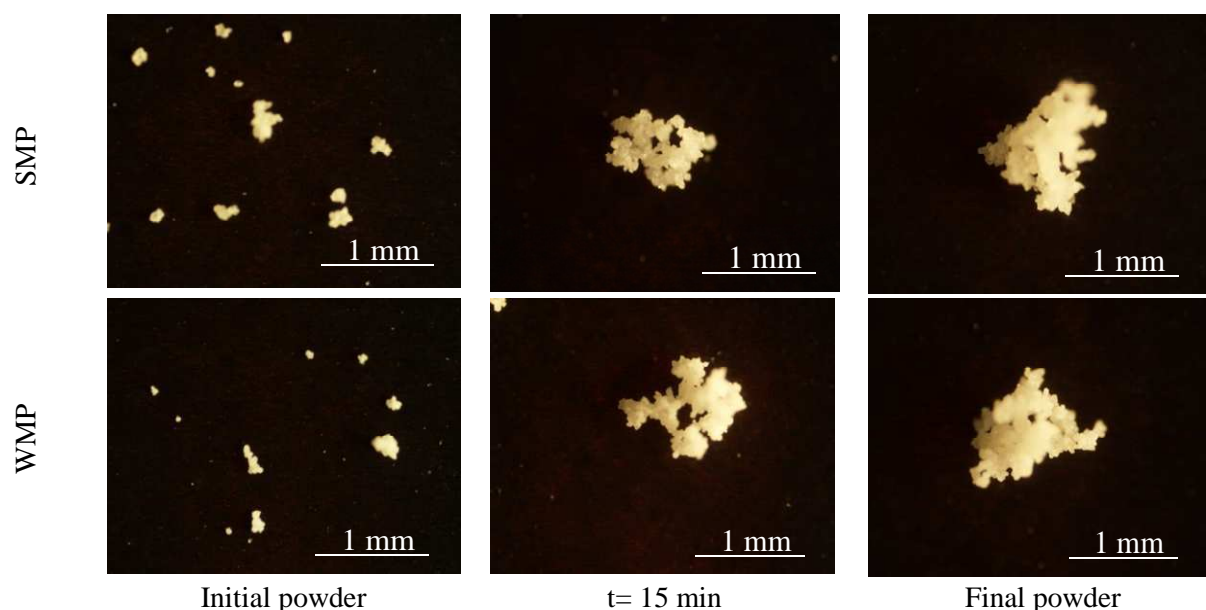


Figure IV.37. Initial particles, intermediate and final agglomerate (optical microscope) for skim (trial 1) and whole (trial 5) milk particles agglomeration.

IV.2.1.3.3. Properties of final powders

Whatever the conditions tested, for the same quantity of water sprayed per unit mass of particle (e.g. 55 g water/100 g particle) agglomerates obtained had similar diameters (e.g. comprised between 640 and 700 μm for 200 μm initial particles). And, in any case, the handling properties of the powder were significantly improved (Table IV.9). Compared to the initial powder requiring several hours to sink into water, all the agglomerated powders had a very good wettability, and were nearly instant. This was probably due to their larger size and more porous structure (Figure IV.37) also leading to a significant decrease of their bulk and tapped density (factor 2). The flowability of the initial skim milk powders was very good and was not modified after agglomeration despite the irregular shape of agglomerates. For the whole milk powder, flowability was significantly improved after agglomeration. The powder water content was increased from 4.5 to about 7% but the water activity was still low (inferior to 0.36), ensuring powder stability.

Table IV.9. Properties of the three initial powders and of the five final powders agglomerated with the same quantity of water per unit mass of particle (55 g water/100 g particle).

Powder	Initial			Agglomerated				
	WMP	SMP		SMP			WMP	
Trial n°	-	-	-	1	2	3	4	5
d_{50} (μm)	235	198	350	700	650	640	874	672
Wettability (s)	> 2h	> 1h	> 1h		< 4s			29 s
ρ_{bulk} (kg.m ⁻³)	490	500	400			220		
ρ_{tapped} (kg.m ⁻³)	570	590	460			250		
Flowability	Very bad			Very good				
w (%)	5.3	~5	4.5	7.3	6.8	7.0	6.0	5.0
a_w	0.31	0.30	0.30	0.35	0.32	0.36	0.35	0.32

IV.2.1.3.4. Discussion

The sprayed water flow rate (trial 2) and the initial particle load (trial3) were found to have an influence on the agglomerates growth kinetics since modifying the quantity of water available at the particle surface. But, this may also be due to changes in the growth mechanism, especially when changing the particle load in the chamber since with a higher particle load, the higher particle density may lead to a higher collision probability. When representing the median diameter increase ($d_{50} - d_{50}^0$) according to the ratio between the weight of sprayed water and the weight of particle, very similar curves were obtained whatever the conditions tested (Figure IV.38). In these conditions, the size growth mechanism seems therefore to be mainly controlled by the quantity of water sprayed. And, a critical ratio between the weight of water sprayed and the weight of particle corresponding to the transition between the constant rate growth phase and the decreasing rate growth phase can be determined. This critical ratio is about 0.1 g water/g particle. It is reached in the early minutes of the process, and seems to correspond to the disappearing of the initial particles. This is in agreement with the two stages growth mechanism suggested here and already observed during wet agglomeration of milk powder in vibro-fluidized bed (Banjac et al., 1998) or of durum wheat semolina in low shear

mixer (Saad et al., 2011): first the initial particles associate into small intermediate structures also called “nuclei” from which larger agglomerates are progressively built (Figure IV.35).

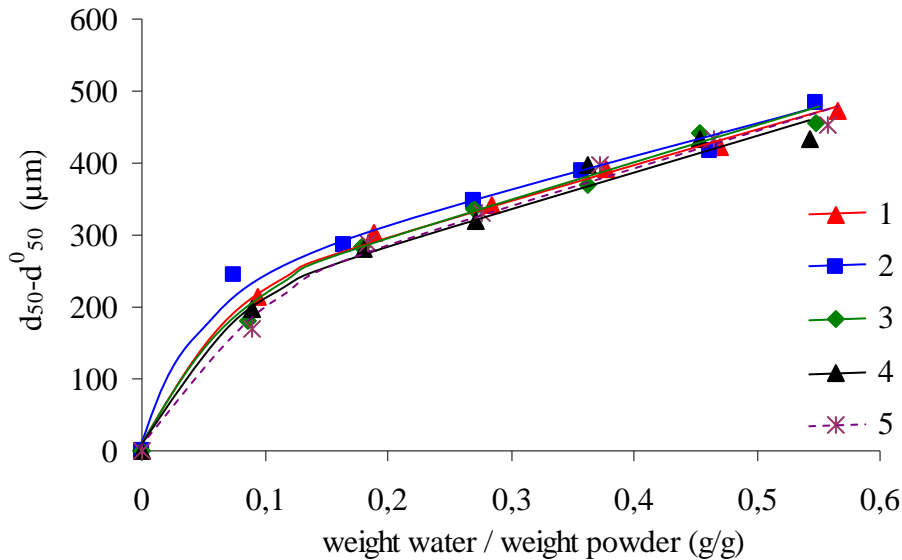


Figure IV.38. Evolution of the median diameter increase according to the ratio between the weight of sprayed water and the weight of particles.

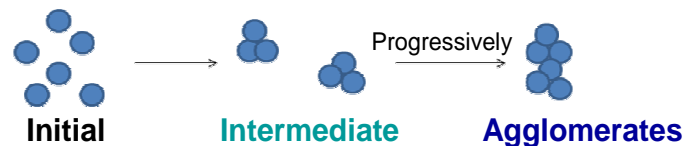


Figure IV.39. Two-stage growth mechanism in wet agglomeration.

IV.2.1.4. Conclusion

Fluidized bed agglomeration of milk powder generated significant changes in particle size distribution of the powder and on the particle structure, and improved the powder handling properties (wettability, flowability).

The bulk composition of the milk powder (skim or whole milk) did not influence the agglomeration kinetics. Particle stickiness, attributed to the presence of lactose at the particle surface, developed similarly for both skim and whole milk powders. In the conditions tested,

the size increase mainly depended on the relative weight between the water sprayed and the particle load. The sprayed water flow rate and the particle load only influenced the growth kinetics but not the growth mechanism with, in any case, two stages corresponding respectively to the association of initial particles into intermediate structures (315-630 μm), and then, the progressive formation of larger agglomerates (700 μm). The transition between both stages corresponded to a critical value of the relative weight of water sprayed of 0.1 g water/g particle. This growth mechanism may have an influence on the agglomerates structure. The relation between both and the consequences on the agglomerated powder properties have to be further investigated.

V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur l'étude de l'agglomération par voie humide de deux poudres alimentaires, la semoule de blé dur et la poudre de lait, réalisée respectivement en mélangeur à faible taux de cisaillement et en lit d'air fluidisé.

La synthèse bibliographique a permis de rendre compte de toute la complexité ainsi que des enjeux liés à l'étude de l'agglomération humide. Elle met en exergue l'intérêt d'une analyse granulométrique couplée à une description hydro-texturale au travers d'une approche fractale. Elle est basée sur le suivi des évolutions texturale et granulométrique des structures agglomérées au cours du mouillage. Ce type d'approche n'a été appliqué que récemment pour l'étude de l'agglomération et n'avait été menée jusqu'alors que sur des poudres organiques et minérales dont la réactivité vis-à-vis du liquide de mouillage pouvait être considérée comme exclusivement liée à la capillarité et donc considérée comme une interaction « réversible ». Ces milieux granulaires ne représentent donc pas la complexité des poudres alimentaires d'origine biologique. Leur grande réactivité de surface peut en effet jouer un rôle déterminant dans les mécanismes d'agglomération notamment dans le cas de l'agglomération humide des poudres de lait où la formation des ponts solides entre particules élémentaires est liée au phénomène de transition vitreuse. L'un des enjeux affichés de ces travaux a consisté à prendre en compte la réactivité des poudres alimentaire vis-à-vis du liquide de mouillage pour mieux comprendre et maîtriser l'opération d'agglomération par voie humide, qu'elle soit menée en lit d'air fluidisé ou en mélangeur à faible taux de cisaillement.

Les travaux réalisés et présentés dans ce manuscrit se sont d'abord attachés à vérifier l'applicabilité de l'approche fractale de l'agglomération par voie humide à des poudres alimentaires dotées d'une réactivité de surface nettement supérieure aux poudres pour lesquelles cette approche avait été initialement validée. Le modèle fractal appliqué à la semoule de blé dur constitue un outil de prévision et de contrôle des caractéristiques des agglomérats au cours du mouillage/malaxage réalisé dans le cadre de la fabrication du couscous.

Les variations des paramètres de ce modèle ont, dans un second temps été quantifiées en fonction des propriétés physico-chimiques de différents liants de granulation, en particulier en

fonction de leur vitesse caractéristique qui intègre à la fois la tension superficielle et la viscosité. Il a pu être observé que la dimension fractale associée au processus de croissance par agglomération restait inchangée malgré des vitesses caractéristiques différentes de ces liants. Ceci permet de dire que le schéma d'assemblage des structures agglomérées demeure identique pour les différents paramètres de formulations utilisés. Seule la compacité des nuclei, structure élémentaire constituant le motif à partir duquel l'agglomérat sera formé, est modifiée par la variation de la vitesse caractéristique. Ce résultat indique que les nucléi constitutifs des agglomérats analysés en fin d'opération, sont ceux au sein desquels l'interaction capillaire assure une résistance mécanique suffisante vis-à-vis du cisaillement imposé par le procédé.

Dans une troisième section, l'étude c'est orientée vers la prise en compte des fluctuations des variables d'état, en complément de leur valeur moyenne. Pour chaque incrément d'eau ajoutée, le milieu aggloméré peut être défini par une teneur en eau moyenne et une compacité moyenne associées au diamètre médian. Ce travail propose une description, plus locale, cherchant à appréhender les distributions de teneur en eau et de compacité au sein des agglomérats générés dans les mêmes conditions opératoires. Le suivi de l'évolution de ces distributions au cours du processus d'agglomération permet d'identifier le processus d'assemblage qui concourt à la morphogenèse des agglomérats : la règle d'assemblage. Cette approche montre que les processus d'association conduisant à l'agglomération s'effectuent préférentiellement entre structures de taille comparable et appartenant à la même « classe » hydro-texturale.

Enfin, et à l'instar de ce qui a pu être observé concernant l'influence de la nature du liant sur l'agglomération de la semoule de blé dur en mélangeur à faible taux de cisaillement, l'étude menée en lit d'air fluidisé sur la poudre de lait a montré que les mécanismes de formation et de croissance des agglomérats étaient également indépendants des conditions de mouillage (à régime de mouillage identique).

Outres ces résultats, les travaux présentés dans ce document ouvre de nombreuses perspectives. Parmi celles-ci, on peut citer tout l'intérêt d'étendre le diagramme hydro-textural « actuel » qui rend compte de propriétés de systèmes multiphasiques dispersés « stabilisés » vers un **diagramme des phases** qui ajoute un axe « cinétique » prenant en compte l'évolution du système. L'expression de la réactivité de surface des grains associée aux interactions et rétroactions avec les phases fluides est l'un des cas les plus probants, pour

lequel cette situation est réalisée. La cohésion intergranulaire peut être radicalement modifiée non seulement par l'application de paramètres opératoires *e.g.* température/pression (frittage) et teneur en liant (agglomération), mais aussi par l'activation de cinétiques réactionnelles physico-chimiques sur des temps plus longs que le temps de séjour dans le réacteur. La connexité (percolation) des phases dispersées, élément important révélé par l'approche hydro-texturale doit être quantifiée de façon à évaluer l'évolution des seuils de percolation dans un contexte réactionnel.

Plus généralement, la problématique des transferts réactionnels met en jeu des temps caractéristiques (cimentation, gélatinisation des poudres alimentaires, dissolution/précipitation, ...) sur des longueurs caractéristiques (front de gélatinisation, ...) qu'il est alors nécessaire d'intégrer à la description thermo-hydro-mécanique. La réactivité de surface des poudres est une « grandeur » qui reste à définir (Cuq *et al.*, 2011) !

La construction d'un nombre adimensionnel (R), rapport de temps caractéristiques relatifs aux interactions réversibles et irréversibles et du temps de séjour dans le réacteur, permettra **l'intégration explicite de la réactivité à une échelle « procédé »** via un diagramme de fonctionnement incluant ces régimes d'expression.

Un aspect essentiel à envisager concerne la **caractérisation de la mobilité des grains**. Il est nécessaire dans un premier temps d'établir un critère qui puisse représenter les différents régimes d'écoulements de grains et d'agglomérats qui sont en situation de structuration sous contraintes thermo-hydro-mécaniques au sein d'un réacteur. Le nombre inertiel (I) qui permet de décrire les régimes d'écoulement de milieux granulaires secs cisailés et soumis à une pression de confinement (G.D.R. MIDI, 2004), peut-il être étendu à une description plus générale ? Ce critère rhéologique pourrait être le plus pertinent pour décrire les transitions entre les principales typologies « d'écoulement » rencontrées dans un réacteur (de faible à fort taux de cisaillement) et entre les réacteurs. La différence en termes d'écoulement entre un malaxeur et un lit d'air fluidisé tient dans le fait que les régimes sont différents : frictionnel en malaxeur à faible taux de cisaillement, collisionnel dans un lit fluidisé.

Les représentations par des nombres adimensionnels du collage entre les grains (R) et de la mobilité des grains (I), associés au nombre de recouvrement (ψ) qui caractérise la rencontre grains/gouttes, permettra de proposer un **diagramme des régimes de fonctionnement (I , ψ , R)**, et dont l'allure pourrait être comparable au schéma reporté sur la figure V.1 et destiné plus spécifiquement à la représentation de la nucléation. Associés aux résultats obtenus sur la

croissance fractale en « régimes {frictionnel, de goutte, réversible} », ces résultats génériques contribueront à formaliser les éléments d'une théorie de l'agglomération qui généralisera, en l'intégrant, la théorie actuelle et qui porte sur les « régimes {collisionnel, goutte et immersion, réversible} ».

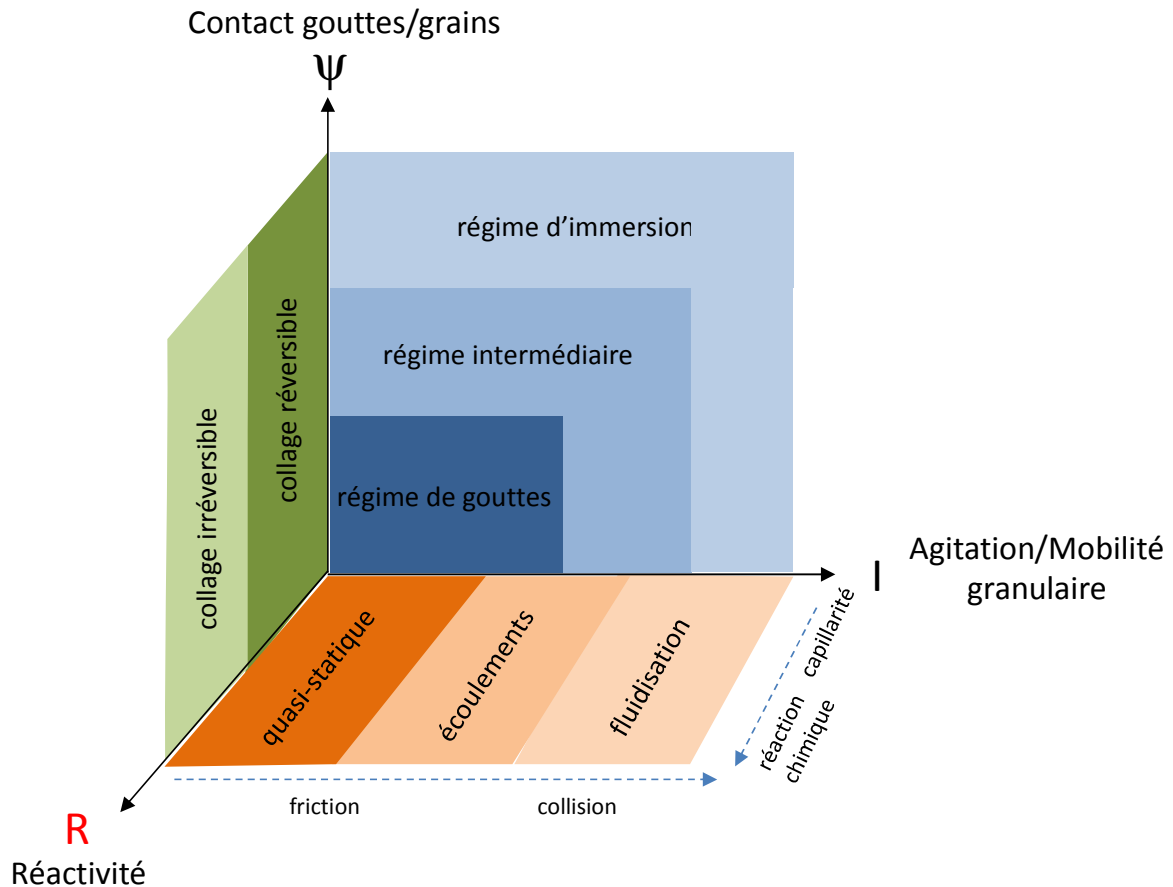


Figure V.1. Illustration d'un diagramme des régimes d'agglomération.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abberger T., Seo A., Schaefer T., The effect of droplet size and powder particle size on the mechanisms of nucleation and growth in fluid bed melt agglomeration. *International Journal of Pharmaceutics*, 249: 185-197, 2002.

Abecassis J., Boggini G., Cuq B., Namoune H., Other Traditional Durum Derived Products, in: M.J. Sissons, M. Carcea, M. Marchylo, J. Abecassis, *Durum Wheat: Chemistry and Technology*, seconde éd. AACC International, 2012, in press.

AFNOR, Recueil des normes françaises, « céréales et produits céréaliers ». 4^{ème} édition : 10-25, 1997.

Aguilera J.M., Why food microstructure?, *Journal of Food Engineering*, 67, 3-11, 2005.

American Association of Cereal Chemists, Official Methods of the AACC, Method 76-13, First approval November 8, 1995; Reapproval November 3, 1999, 10th ed., The Association, St. Paul, MN, USA, 2000.

Atterberg A., Die Plastizität der Tone, *Internationale Mitteilungen Für Bodenkunde* 1, 10-43, 1911.

Aulton M.E. et Banks M., Fluidised bed granulation - Factors influencing the quality of the product. *Int. J. Pharm. Tech. Prod. Mfr.*, 2(4), 24-29, 1981.

Ax K., Feise H., Sochon R., Hounslow M., Salman A., Influence of liquid binder dispersion on agglomeration in an intensive mixer. *Powder Technology*, 179: 190-194, 2008.

Banjac M., Stakic M., Voronjec D., Kinetics of agglomeration of milk powder in a vibro-fluidized bed. *Proceedings of the 11th International Drying Symposium (IDS'98)*, B: 998-1005, 1998.

Banjac M., Stamenic M., Lečić M., Stakić M., Size distribution of agglomerates of milk powder in wet granulation process in a vibro-fluidized bed. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 26 (3):515-525, 2009.

Barbosas-Canovas G.V., Ortega-Rivas E., Juliano P., Yan H., *Food Powders: physical properties, processing, and functionality*, Kluwer Academic, Plenum Publishers, 2005.

Barkouti A., Rondet E., Delalonde M., Ruiz T., Influence of physicochemical binder properties on agglomeration of wheat powder in couscous grain, *Journal of Food Engineering* 111, 234-240, 2012.

Beddow J. K., *Particulate science & technology*. Chemical pub. Co., New York, 725p, 1980.

Bemrose C.R. et Bridgwater J., A review of attrition and attrition test methods. *Powder Technology*, 49, 97- 126, 1987.

- Benali M., Gerbaud V., Hemati M., Effect of operating conditions and physico-chemical properties on the wet granulation kinetics in high shear mixer. *Powder Technology*, 190: 160-169, 2009.
- Betz G. , Bürgin P.J., Leuenberger H., Power consumption profile analysis and tensile strength measurements during moist agglomeration, *International Journal of Pharmaceutics*, 252, 11-25, 2003.
- Bika D., Gentzler M., Michaels J., Mechanical properties of agglomerates. *Powder technology*, 117 : 98-112, 2001.
- Bimbenet J., Duquenoy A. et Trystram G., Opérations mécaniques sur les solides divisés. Dunod, Paris. 564p, 2002.
- Bocquet L., Charlaix E., Restagno F., Physics of humid granular media, *Compte-Rendu de Physique*, 3, 207-215, 2002.
- Boerefijn R., Juvin P.-Y., Garzon P., A narrow size distribution on a high shear mixer by applying a flux number approach. *Powder Technology*, 189: 172-176, 2009.
- Botet R., Les fractales en Physique, *Techniques de l'Ingénieur, traité Physique Chimie*, AF 4500, 2001.
- Castel B., Mise en forme des solides. *In : Techniques de l'ingénieur*, article J3380, 1-26, 1995.
- Castel B., Mise en forme des solides, Procédés et appareils. *In : Techniques de l'Ingénieur, traité Opération unitaires*, article J 3 382, 1996.
- Ceylan K., Kelbaliyev G., 2001. Stochastic modelling of the granule size distribution in the agglomeration processes of powdered materials. *Powder Technology*, 119 : 173-180.
- Charles-Williams H.R., Wengeler R., Flore K., Feise H., Hounslow M.J., Salman A.D., Granule nucleation and growth: Competing drop spreading and infiltration processes. *Powder Technology*, 206 (1-2), 63-71, 2011.
- Charonnat Y., Fabrication du béton hydraulique. *In : Techniques de l'Ingénieur*, C 2 225, 1999.
- Chouk V., Reynolds G., Hounslow M., Salman A., Single drop behaviour in high shear granulator. *Powder Technology*, 189: 357-364, 2009.
- Christèle-Icard V., De la semoule du blé dur aux pâtes alimentaires : événements physiques et biochimiques. *Industries Agricoles et Alimentaires*, 117 : 35-43, 2000.
- Codex Standard 178, Norme Codex pour la semoule et la farine de blé dur, 1991.
- Codex Standard 207, Norme Codex pour les laits en poudre et la crème en poudre, 1999.
- Cuq B., Abecassis J., Couscous technology: Raw material, agglomeration mechanisms and processing. *In Durum Wheat: Chemistry and Technology*, 2nd ed., M.J. Sissons, M. Carcea, B. Marchylo, and J. Abecassis, AACC International, 2012 (in press).

- De Gennes P.G., Brochard-Wyart F., Quéré D., Drops, bubbles, pearls and waves. Belin, Paris, 2002. (in French)
- Deleuil M., Chulia D. et Pourcelot Y. (eds.), Handbook of powder technology, 9, 377-398, Elsevier, Amsterdam (NL), 1994.
- Deleuil M., Les mécanismes de croissance en granulation. STP Pharma, 6 (5), 31.-315, 1990.
- Denesuk M., Smith G.L., Zelinski B.J.J, Kreidl N.J., Uhlmann D.R., x Capillary penetration of liquid droplets into porous materials. Journal of Colloid and Interface Science, 158: 114-120, 1991.
- Dewettinck K., Deroo L., Messens W. et Huyghebaert A., Agglomeration tendency during top-spray fluidized bed coating with gums. Lebensm. Wiss. u.Technol.31: 576-584, 1998.
- Dumon R., Les applications industrielles des lits fluidisés. Masson, Paris. 162p,1981.
- Ennis B.J, Unto dust shalt thou return. Powders and Grains, 97:13-23, 1997.
- Ennis B.J., Agglomeration and size enlargement. Powder Technology, 88, 203-225, 1996.
- Ennis B.J., Litster J.D., Particle size enlargement, in: R. Perry, D. Green (Eds.), Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th ed.), McGraw-Hill, New-York, pp. 20-56, 1997.
- Ennis B.J., Tardos G.I., Pfeffer R., A microlevel-based characterization of granulation phenomena, Powder Technology, 65, 257-272, 1991.
- Fäldt P.; Bergenstahl B., Changes in surface composition of spray-dried food powders due to lactose crystallization, Lebensm Wiss Technol, 29, 438-446, 1995.
- Fäldt P.; Bergenstahl B., The surface composition of spray-dried protein lactose powders, Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects, 90, 183-190, 1994.
- Feillet P., Le grain de blé, composition et utilisation, Paris : 303 p, 2000
- Forny L., Marabi A., Palzer S., Wetting, disintegration and dissolution of agglomerated water soluble powders. Powder Technology 206:72-78, 2011.
- Fries L., Dosta M., Antonyuk S., Heinrich S., Palzer S., Moisture distribution in fluidized beds with liquid injection, 17th International Drying Symposium (IDS 2010), Magdeburg, Germany, 2010.
- Galet L., Patry S., Dodds J., Determination of the wettability of powders by the Washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique. Journal of Colloid and Interface Science, 346 (2), 470-475, 2010.
- G.D.R. MIDI, On dense granular flows, European Physical Journal E, 14, 341-365, 2004.
- Geldart D., Types of gas fluidization. Powder Technology, 7, 285-292, 1973.
- Gluba T., The effect of wetting liquid droplet size on the growth of agglomerates during wet drum granulation. Powder Technology, 130: 219-224, 2003.

Graindorge P., Contribution à l'étude, par analyse des données des modes d'action des additifs d'écoulement pulvérulents en mélange avec des poudres alimentaires. Thèse Doctorat Univ. Nantes, 274p, 1992.

Hapgood K., Litster J.D., Smith R., Nucleation regime map for liquid bound granules. *AICHE Journal* 49, 350-360, 2003.

Hapgood K.P., Khanmohammadi B., Granulation of hydrophobic powders. *Powder Technology*, 189: 253-263, 2009.

Hapgood K.P., Litster J.D., Smith R., Nucleation regime map for liquid bound granules, *AIChE Journal* 49, 350–360, 2003.

Hapgood K.P., Nucleation and binder dispersion in wet granulation. Ph.D. Thesis, University of Queensland, 2000.

Hébrard A., Oulahna D., Galet L., Cuq B., Abecassis J., Fages, J., Hydration properties of durum wheat semolina: influence of particle size and temperature. *Powder Technology*, 130, 211-218, 2003.

Heinrich S., Blumschein J., Henneberg M., Ihlow M., Mörl L., Study of dynamic multidimensional temperature and concentration distributions in liquid-sprayed fluidized beds. *Chemical Engineering Science* 58:5135–5160, 2003.

Holm P., Schaefer T., Kristensen H.G., Granulation in high-speed mixers: part V. Power consumption and temperature changes during granulation. *Powder Technology*, 43: 213-223, 1985.

Iveson S.M., Limitations of one-dimensional population balance models of wet granulation processes. *Powder Technology*, 124, 219-229, 2002.

Iveson S.M., Litster J.D., Ennis B.J., Fundamental studies of granule consolidation. Part 2. Quantifying the effects of particle and binder properties. *Powder Technology*, 99: 243-250, 1998.

Iveson S.M., Litster J.D., Growth regime map for liquid-bound granules. *AIChE Journal*, 44: 1510-1518, 1998.

Iveson S.M., Litster J.D., Hapgood K., Ennis B.J., Nucleation, growth and breakage phenomena in wet granulation processes, *Powder Technology* 117, 3–39, 2001.

Iveson, S.M., Litster, J.D., Ennis, B.J., Fundamental studies of granule consolidation: part I. Effects of binder viscosity and binder content. *Powder technology*, 88, 15-20, 1996.

Jenike A.W., Storage and flow of solids. *Bull. of the University of Utah.*, 53, 123, 1964.

Jimenez Munguia M.T., Agglomération de particules par voie humide en lit fluidisé. Thèse Doct. ENSIA, Massy, 2007.

Jimenez T., Turchiuli C., Dumoulin E., Particles agglomeration in a conical fluidized bed in relation with air temperature profiles. *Chemical Engineering Science* 61:5954–5961, 2006.

- Jin S., Hu Q., Wang J. et Jin Y., Fluidization of coarse particles in gas-solid conical beds. *Chem. Eng. Processing.*, 39, 379-387, 2000.
- Jin S., Hu Q., Wang J., Jin Y., Fluidization of coarse particles in gas-solid conical beds. *Chem. Eng. Processing.*, 39, 379-387, 2000.
- Julien R., Bottet R., *Aggregation and Fractal Aggregates*, World Scientific, Singapore, 1987.
- Kim E.H.-J., Xiao Dong Chen, Pearce D., Surface composition of industrial spray-dried milk powder. *Journal of Food Engineering* 94(2):169-181, 2009.
- Knight P., Challenges in granulation technology, *Powder Technology* 140, 156– 162, 2004.
- Knight P., Structuring agglomerated products for improved performance. *Powder Technology*, 119, 14-25, 2001.
- Knight P., An investigation of the kinetics of granulation using a high shear mixer. *Powder technology*, 77: 159-169, 1993.
- Knight P., Instone T., Pearson J.M.K, Hounslow M.J., An investigation into the kinetic of liquid distribution and growth in high shear mixer agglomeration. *Powder technology*, 97: 246-257, 1998.
- Koga S., Kobayashi T., Inoue I., Drying and agglomeration of skim milk powder by a vibro-fluidized bed, heat transfer. *Japanese Research* 18 (2):1–8, 1989.
- Kolb M., Jullien R., Chemically limited versus diffusion limited aggregation. *J. Physique Lett.*, 45, L977, 1984.
- Krimitsas N., Agglomération et enrobage de poudres alimentaires en lit fluidisé : application à la formulation de poudres dosées en fer et acide ascorbique. *Mémoire de DEA, ENSIA, Massy*. 55 p, 1995.
- Kristensen H.G., Particle agglomeration in high shear mixers, *Powder Technology* 88, 197–202, 1996.
- Kunii D. et Levenspiel O., *Fluidization Engineering*. 2nd ed. Butterworth-Heinemann, Boston, 491p, 1991.
- Laguerie C., Motion, heat and mass transfers. In: *Powder Technology and Pharmaceutical Processes*. Eds. Chulia D., Deleuil M., Pourcelot Y. Elsevier, Amsterdam. 9, 165-190, 1994.
- Landillon V., Cassan D., Morel M.-H., Cuq B., Flowability, cohesive, and granulation properties of wheat powders, *Journal of Food Engineering* 86, 178–193, 2008.
- Le P.K., Avontur P., Hounslow M.J., Salman A.D., The kinetics of the granulation process: right from the early stages, *Powder Technology* 189, 149-157, 2009.
- Link K., et Schlünder E., Fluidized bed spray granulation. Investigation of the coating process on a single sphere. *Chem. Eng. Processing*, 36, 443-457, 1997.

Litster J.D., Ennis B.J., The Science and Engineering of Granulation Processes, Kluwer Powder Technology Series, B. Scarlett (ed.), 2004.

Litster J.D., Hapgood K.P., Michaels J.N., Sims A., Roberts M., Kameneni S.K., Hsu T., Liquid distribution in wet granulation: dimensionless spray flux. Powder Technology, 114, 32-39, 2001.

Maronga S.J., Wnukowski P., Establishing temperature and humidity profiles in fluidized bed particulate coating. Powder Technology 94:181–185, 1997.

Maronga S.J., Wnukowski P., The use of humidity and temperature profiles in optimizing the size of fluidized bed in a coating process. Chemical Engineering Science 37:423–432, 1998.

Melcion J.P. et Ilari J.L., Technologie des pulvérulents dans les IAA. Ed. Lavoisier, Paris. 814 p, 2003.

Mort P.R., Tardos G., Scale up of agglomeration processes using transformations. Kona, 17: 64-75, 1999.

Murrieta-Pazos I., Gaiani C., Galet L., Cuq B., Desobry S., Scher J., Comparative study of particle structure evolution during water sorption: Skim and whole milk powders. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 87: 1– 10, 2011.

Mussy A., Soutter M., Physique du sol, Edition Tec et Doc, Lausanne, 1993.

Neff E., Morris H.A.L., Agglomeration of milk powder and its influence on reconstitution properties. Journal of Dairy Science 51 (3):330–338, 1968.

Niskanen T., Niskanen M., Yliruusi J. et Kristoffersson E., Granulation in instrumented fluidized bed granulator- evaluation of the effects of two independent process variables on granule properties. Acta Pharm. Nord., 3(1), 19-24, 1991.

Niskanen T., Yliruusi J., Niskanen M. et Kontro O., Granulation of potassium chloride in instrumented fluidized bed granulator- Part I: effect of flow rate. Acta Pharm. Fennica. 99: 13-22, 1990.

Norme française P 94-051, Détermination des limites d'Atterberg. Limite de liquidité à la coupelle - Limite de plasticité au rouleau, 1993.

Norme française, Détermination des limites d'Atterberg. Limite de plasticité au rouleau, NF p 94–051, 1993.

Norme française, Directives générales pour le dosage de l'azote avec minéralisation selon la méthode de Kjeldahl, NF V 03–050, 1970.

Ormos Z. et Pataki K., Studies on granulation in a fluidized bed VII. The effect of raw material upon the granule formation. Hungarian J. Industrial Chem., 7, 89-104, 1979.

Osborne J.D., Sochon R.P.J., Cartwright J.J., Doughty D.G., Hounslow M.J., Salman A.D., Binder addition methods and binder distribution in high shear and fluidized bed granulation, Chemical Engineering Research and Design 89, 553-559, 2011.

Palzer S., Agglomeration of pharmaceutical, detergent, chemical and food powders – Similarities and differences of materials and processes. *Powder Technology* 206:2-17, 2011.

Peleg M., Flowability of food powders and methods for its evaluation. *Journal of Food Process Eng.*, 1, 303-328, 1977.

Peng Y. et Fan L., Hydrodynamic characteristics of fluidization in liquid-solid tapered beds. *Chem. Eng. Sci.*, 52(14), 2277-2290, 1997.

Pisecky J. , Handbook of milk powder manufacture. Niro A/S. Copenhagen. 261p, 1997.

Podczek F., Wood A.V., The relation between granule growth mechanism, amount of liquid binder added and properties of the wet powder mass determined using a split bed shear tester, *International Journal of Pharmaceutics* powders due to lactose crystallization, *Lebensm Wiss Technol*, 29, 438-446, 1995.

Pont V., Contribution à l'étude de la granulation des poudres en lit fluidisé. Influence des paramètres du procédé et physico-chimiques sur la cinétique de granulation. Thèse Génie de Procédés. INP, Toulouse, 2000.

Rajniak P., Stepanek F., Dhanasekharan K., Fan R., Mancinelli C., Chern R.T., A combined experimental and computational study of wet granulation in Wurster fluid bed granulator. *Powder Technology*, 189: 190-201, 2009.

Ramachandran R., Poon J.M.-H., Sanders C.F.W., Glaser T., Immanuel C.D., Doyle III F.J., Lister J.D., Stepanek F., Wang F.Y., Cameron I.T., Experimental studies on distributions of granules size, binder content and porosity in batch drum granulation: interferences on process modeling requirements and process sensitivities, *Powder Technology* 188, 89-101, 2008.

Reynolds G.K., Fu J.S., Cheong M.J., Hounslow M.J., Salman A.D., Breakage in granulation. *Chemical Engineering Science*, 60: 3969-3992, 2005.

Rhodes M., Introduction to Particle Technology. John Wiley Sons Ltd., England, 283p, 1998.

Ritala M., Jungersen O., Holm P., Schæfer T., Kristensen H.G., A comparison between binders in the wet phase of granulation in a high shear mixer, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 12, 1685–1700, 1986.

Rohera et Zahir, Granulations in fluidised bed: effect of binders and their concentrations on granule growth and modelling the relationship between granule size and binder concentration. *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 19(7), 773 – 792, 1993.

Rondet E., Delalonde M., Ruiz T., Desfour J.-P. Fractal formation description in low shear mixer. *Chemical Engineering Journal*, 164 (2-3), 376-382, 2010a.

Rondet E., Delalonde M., Ruiz T., Desfours J.P., Hydrotextural and dimensional approach for characterising wet granular media agglomerated by kneading, *Chemical Engineering Research and Design* 86 (6), 560–568, 2008.

Rondet E., Delalonde M., Ruiz T., Desfours J.-P., Identification of granular compactness during the kneading of a humidified cohesive powder. *Powder Technology*, 191, 7-12, 2009.

Rondet E., Ruiz T., Delalonde M., Desfours J.-P., Fractal law: a new tool for modelling agglomeration process, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8, A66, 2010b.

Rondet E., Texturation capillaire de milieux granulaires humides. Thèse de doctorat, Université Montpellier II, France: 238 p, 2008.

Ruiz T., Delalonde M., Bataille B., Baylac G., Dupuy de Crescenzo C., Texturing unsaturated granular media submitted to compaction and kneading processes, *Powder Technology* 154, 43–53, 2005.

Rumpf H., The strength of granules and agglomerates. In W. Knepper (Ed.), *Agglomeration*. Interscience, New-York, 1962.

Saad M. Mohamad, Barkouti A., Rondet E., Ruiz T., Cuq B., Study of agglomeration mechanisms of food powders: Application to durum wheat semolina. *Powder Technology* 208 (2):399-408,2011.

Saad M. Mohamad, Étude des mécanismes d'agglomération des poudres céréaliers: contribution des caractéristiques physiques et chimiques des particules sur leur réactivité. Application pour la fabrication de couscous, Thèse de doctorat, Centres International d'Etudes Supérieures en Sciences Agronomiques Montpellier, France, 2011.

Saad M., Gaiani C., Scher J., Cuq B., Ehrhardt J.J, Desobry S., Impact of re-grinding on hydration properties and surface composition of wheat flour, *Journal of Cereal Science*, 49,134-140, 2009.

Saad M., Rondet E., Ruiz T., Cuq B., Wheat semolina reactivity and agglomeration process: influence on growth and texture of agglomerates, Paper Presented at the 2009 9th International Symposium on Agglomeration, Sheffield, England, 2009.

Saleh K., Vialatte L., Guigon P., Wet granulation in a batch high shear mixer, *Chemical Engineering Science* 60, 3763–3775, 2005.

Saleh K., Guigon P., Mise en œuvre des poudres. Techniques de granulation humide et liants, *Techniques de l'ingénieur* article J2254, 2009.

Sastry K.V.S., Fuerstenau D.W., Mechanisms of agglomerate growth in green pelletization. *Powder technology*, 7: 97-105, 1973.

Schaafsma S.H., Vonk P., Segers P., Kossen N.W.F., Description of agglomerates growth, *Powder Technology*, 97, 183-190, 1998.

Schaafsma S.H., Kossen N.W.F., Mos M.T., Blauw L., Hoffman A.C., Effects and control of humidity and particle mixing in fluid-bed granulation. *AIChE Journal*, 45: 1202- 1210, 1999.

Schaefer T. et Worts O., Control of fluidized bed granulation. III. Effects of inlet air temperature and liquid flow rate on granule size and size distribution. Control of moisture content of granules in the drying phase. *Arch. Pharm. Chem. Sci.*, 6, 1-13, 1978.

Schubert H., Principles of agglomeration. *Int. Chem. Eng.*, 21(3), 363-377, 1981.

Schubert H., Instantization of powdered food products. *Int. Chem. Eng.*, 33(1), 28-45, 1993.

Scott A.C., Hounslow M.J., Instone T., Direct evidence of heterogeneity during high shear-granulation. *Powder Technology*, 113: 205-213, 2000.

Seo A., Holm P., Schaefer T., Effect of droplet size and type of binder on the agglomerate growth mechanisms by melt agglomeration in a fluidised bed. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 16: 95-105, 2002.

Shilton N. C. et Niranjana K., Fluidisation and its applications to food processing. *Food struct.*, 12 (1993), 199-115, 1993.

Smirani N., Etude cinétique du procédé de granulation humide en mélangeur à haut cisaillement, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2008.

Snow R.H., Allen T., Ennis B.J., Lister J.D., Section 20: Size reduction and size enlargement. In: *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 7th ed. Perry R.H., Green D.W. McGraw-Hill, New York, 1997.

Stauffer D., Stanley H.E., Lesne A., *Physic lessons. From Newton to Mandelbrot*. Springer, Paris, 1999. (in French).

Subero J., Ghadiri M., Breakage patterns of agglomerates. *Powder technology*, 120: 232-243, 2001.

Tan H.S., Salman A.D., Hounslow M.J., Kinetic of fluidised bed melt granulation: The effect of process variables. *Chemical Engineering Science*, 61: 1585-1601, 2006.

Tardos G.I., Irfan-Khan M., Mort P.R., Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powder. *Powder technology*, 94: 245-258, 1997.

Tu W.D., Hsiao S.S., Ingram A., Seville J., The effect of powders size on induction behaviour and binder distribution during high shear melt agglomeration of calcium carbonate. *Powder technology*, 2007.

Turchiuli C., Eloualia Z., Mansouri N.E. et Dumoulin E., Fluidised bed agglomeration: agglomerates shape and end-use properties. *Powder Technol.*, 157, 168-175, 2005.

Turchiuli C., Castillo-Castaneda E., Agglomerates Structure Characterization Using 3D-Image Reconstruction. *Particle and particle systems characterization*, 26, 25-33, 2009.

Turchiuli C., Jimenez T., Dumoulin E., Identification of thermal zones and population balance modelling of fluidized bed spray granulation. *Powder Technology*, 208, 542-552, 2011.

Turchiuli C., Smail R., Dumoulin E., Fluidized bed agglomeration of skim milk powder: Analysis of sampling for the follow-up of agglomerate growth. In press *Powder Technology*, 2012.

Ubbink J., Burbidge A., Mezzenga R., Food structure and functionality: a soft matter perspective, *Soft Matter*, 4, 1541-1720, 2008.

Van der Dries K., de Vegt O., Girard V., Vromans H., Granule breakage phenomena in a high shear mixer : influence of process and formulation variables and consequences on granule homogeneity. *Powder technology*, 133: 228-236, 2003.

Vilhelmsen T., Schaefer T., Agglomerate formation and growth mechanisms during melt agglomeration in a rotary processor, *International Journal of Pharmaceutics*, 304, 152- 164, 2005.

Waldie B., Growth mechanism and the dependence of the granule size on drop size in fluidised bed granulation. *Chemical Engineering Science*, 46: 2781-2785, 1991.

Waldie B., Wilkinson D., Zachra L., Kinetics and mechanisms of growth in batch and continuous fluidized bed granulation. *Chem. Eng. Sci.*42 (4): 653-665, 1987.

Wan L.S.C. et Lim K.S, Granulation of mixtures of lactose and starch by a fluidized bed technique. *S.T.P. Pharma. Sci.*, 1(5), 285-293, 1991a.

Wan L.S.C. et Lim K.S., Action of binders in the fluidized bed granulation of lactose. *S.T.P. Pharma. Sci.*, 1(4), 248-255, 1991b.

Wang F.Y., Ge X.Y., Balliu N., Cameron I.T., Optimal control and operation of drum granulation processes. *Chemical Engineering Science*, 61: 257-267, 2006.

Watano S., Sato Y., Miyanami K., Murakami T., Scale up of agitation fluidized bed granulation. PartI-IV. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 43: 1212-1230, 1995.

Watano S., Takashima H., Miyanami K., Scale up of agitation fluidized bed granulation : V. Effect of moisture content on scale up characteristics, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 45, 710-714, 1997.

Wauters P.A.L., Van de Water R., Litster J.D., Meesters G.M.H., Scarlett B., Growth and compaction behaviour of copper concentrate granules in a rotating drum, *Powder Technology* 124, 230–237, 2002.

Wildeboer W.J., Koppendraaier E., Litster J.D., Howes T., Meesters G., A novel nucleation apparatus for regime separated granulation, *Powder Technology*, 171, 96-105, 2007.

Wilson D.I., Rough S.L., Exploiting the curious characteristics of dense solid-liquid pastes, *Chemical Engineering Science* 61, 4147-4154, 2006.

Witten T., Sanders L., Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomena, *Phys. Rev. Lett.* ,47(19), 1400-1403, 1981.

Yan H. et Barbosa-Canovas G.V., Attrition evaluation for selected agglomerated food powders: the effect of agglomerate size and water activity. *J. Food Process Eng.*, 24, 37-49, 2001.

Yu A.B., Standish N., Lu L., Coal agglomeration and its effect on bulk density, *Powder Technology* 82, 177–189, 1995.

Yu C.Y., Xu Y.K. et Wang X.Z., Study of fluidized-bed spray granulation. *Drying Technol.*, 17(9), 1893-1904, 1999.

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES PERSONNELLES

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES PERSONNELLES

Publications scientifiques en revue internationale à comité de lecture

Saad M., **Barkouti A.**, Rondet E., Ruiz T., Cuq, B., Study of agglomeration mechanisms of food powders: Application to durum wheat semolina, Powder Technology, 208 (2), 399-408, **2011**.

Barkouti A., Rondet E., Delalonde M., Ruiz T., Influence of physicochemical binder properties agglomeration of wheat powder in couscous grain, Journal of Food Engineering, 111, 234-240, **2012**.

S. Mandato, E. Rondet, G. Delaplace, **A. Barkouti**, L. Galet, P. Accart, T. Ruiz, B. Cuq, Liquids'atomization with different nozzles: Modelling of the effects of processing conditions by dimensional analysis, Powder Technology, 224, 323-330, **2012**.

Barkouti A., Delalonde M., Rondet E., Ruiz T., Structuration of wheat powder by wet agglomeration: case of size association mechanism, Powder Technology, **2012**, Soumise.

Barkouti A., Turchiuli C., Carcel J.A., Dumoulin E., Milk powder agglomerate growth and properties in fluidized bed agglomeration, Dairy Science & Technology, **2012**, soumise.

Publications scientifiques en revue nationale à comité de lecture

Saad M., **Barkouti A.**, Rondet E., Ruiz T., Cuq B., Réactivité et mécanismes d'agglomération de la semoule de blé dur : description de la croissance et de la texture des agglomérats, Industries des céréales, 169, 130-131, **2010**.

Actes de congrès internationaux à comité de lecture

Barkouti A., Delalonde M., Rondet E., Ruiz T., Influence of binder surface tension on agglomeration of durum wheat semolina, 6th International CIGR Technical Symposium, 18-20 Avril, Nantes, France, **2011**.

Barkouti A., Delalonde M., Rondet E., Ruiz T., Influence of physicochemical binder properties on fractal agglomeration of wheat powder in low shear mixer, 5th International Granulation Workshop, 20-22 Juin, Lausanne, Suisse, **2011**.

Turchiuli C., **Barkouti A.**, Dumoulin E., Carcel J., Skim milk agglomerates growth during fluidized bed wet agglomeration and drying, European Drying Conference, 26-28 Octobre, Palma de Mallorca, Espagne, **2011**.

Barkouti A., Turchiuli C., Carcel J., Dumoulin E., Milk powder agglomeration in fluidized bed: influence of processing and product parameters on agglomerates growth and properties, International Symposium on Spray Dried Products, 19-21 Juin, Saint-Malo, France, **2012**.

Mandato S., Rondet E., Delaplace G., **Barkouti A.**, Galet L., Accart P., Ruiz T., Cuq B., Single- and two-fluid atomization: Modelling of the effects of process and formulation conditions by dimensional analysis, International Symposium on Spray Dried Products, 19-21 Juin, Saint-Malo, France, **2012**.

Actes de congrès nationaux à comité de lecture

Barkouti A., Delalonde M., Rondet E., Ruiz T., Desfours J-P., Analyse de la dynamique d'évolution des populations granulaires lors de l'agglomération humide en mélangeur à faible cisaillement, 13ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 29 novembre - 1er décembre, Lille, France, **2011**.

Mandato S., Rondet E., **Barkouti A.**, Galet L., Accart P., Ruiz T., Cuq B., Process-formulation coupled approach for the control of liquids' atomization, 13ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 29 novembre - 1er décembre, Lille, France, **2011**.

Actes de congrès, colloques ou séminaires sans comité de lecture

Saad M., **Barkouti A.**, Rondet E., Ruiz T., Cuq B., Réactivité et mécanismes d'agglomération de la semoule de blé dur : description de la croissance et de la texture des agglomérats. 60ème Journées Techniques des Industries Céréalières, Reims, France, **2009**.

Saad M., **Barkouti A.**, Rondet E., Ruiz T., Cuq B., Wheat semolina reactivity and agglomeration process: influence on growth of agglomerates, 9th European Young Cereals Scientists and Technologists Workshop, 25-27 Mai, Budapest, Hongrie, **2010**.

Barkouti A., Delalonde M., Rondet E., Ruiz T., Desfours J-P., Influence des propriétés physico-chimiques du liant sur l'agglomération de la semoule de blé dur, Journée de l'école doctorale SPSA - Montpellier SupAgro, Université Montpellier II, 10 juin, Montpellier, France, **2011**.

Barkouti A., Rondet E., Delalonde M., Ruiz T., Behavior of semolina agglomerates towards liquid binders: size and texture characteristics, 10th European Young Cereals Scientists and Technologists Workshop, 23-25 Mai, Helsinki, Finlande, **2011**.

Agglomération humide de poudres à réactivité de surface - Approche mécanistique de la morphogénèse de structures alimentaires agglomérées

L'agglomération humide est une étape cruciale dans la technologie de mise en forme des poudres de par son fort impact sur la qualité finale des produits élaborés. Malgré son intérêt lors de l'élaboration de nombreux produits (aliment, pharmaceutique, génie civil,...), ainsi que les différents modes technologiques (malaxeurs horizontaux, verticaux, à faible ou fort de taux de cisaillement, lit fluidisé, ...), elle reste insuffisamment maîtrisée de par la difficulté à proposer des diagrammes de fonctionnement opérationnels qui couplent les contributions croisées des procédés et des produits. Ce travail de thèse s'inscrit dans cette problématique et porte sur l'étude des mécanismes d'agglomération en lien avec les caractéristiques de la formulation et les paramètres opératoires. L'identification et la représentation du mode d'assemblage des particules au cours de l'opération de mouillage/malaxage est l'un des enjeux central de ce travail. A partir d'expériences menées avec deux types de poudres alimentaires (semoule de blé dur et poudre de lait), l'agglomération est induite soit par contacts humides en malaxeur à faible taux de cisaillement soit par des collisions entre les particules collantes en lit fluidisé. Les mécanismes d'agglomération humide de la semoule de blé dur développés dans un malaxeur à faible cisaillement sont décrits selon un processus de morphogénèse qui corrèle la taille des agglomérats à leur texture via une dimension fractale. L'influence des propriétés physicochimiques des liants liquides sur les mécanismes d'agglomération est étudiée au regard des paramètres du modèle fractal. L'étude fine des distributions des propriétés hydrotexturales et dimensionnelles des structures agglomérées a permis d'identifier leur « règle » d'agencement : association par même classe hydro-texturale et dimensionnelle. Les régimes d'agglomération en fonction du mode d'apport d'eau (débit faible, débit fort) sont étudiés en se basant sur la notion de flux d'atomisation adimensionné. En ce qui concerne l'agglomération de la poudre de lait en lit fluidisé, les mécanismes d'agglomération sont étudiés en suivant l'évolution des tailles et des teneurs en eau des échantillons prélevés durant l'opération de mouillage/séchage et par la suite l'étude de l'impact de certaines conditions opératoires et de formulation sur les propriétés des agglomérats finaux et les régimes d'agglomération. Un lien entre les procédés est discuté et ouvre sur une requalification des régimes d'écoulement granulaire ainsi que de la réactivité de surface des particules.

Mots clés : mécanismes d'agglomération, malaxeur à faible cisaillement, lit fluidisé, poudres céréaliers, poudres de lait, modèle fractal, diagramme hydrotextural, distribution de taille, distribution de liquide.

Surface reactive powders wet agglomeration- Mechanistic approach of food agglomerated structures morphogenesis

Wet agglomeration is a crucial step in the shaping technology of powders because of its strong impact on the final quality of the elaborated products. Despite its interest in the elaboration of many products (food, pharmaceutical, engineering,...) as well as different technological process (horizontal mixers, vertical, low or high shear rate, fluidized bed, ...), it remains insufficiently mastered due to the difficulty in establishing operating diagrams taking into account, in the same time, products and process contributions. This thesis focuses on the study of the agglomeration mechanisms related to the characteristics of the formulation and process parameters. The identification and representation of the way particles come together during the wetting / mixing operation is one of the central challenges of this work. From experiments with two different food powders (durum wheat semolina and milk powder), agglomeration is induced either by wet contacts in mixer at low shear rate or by collisions between sticky particles in a fluidized bed. Mechanisms of semolina wet agglomeration developed in a low shear mixer are described as a process of morphogenesis that correlates the agglomerates size to their texture via a fractal dimension. The influence of the liquid binder physicochemical properties on the agglomeration mechanisms is studied according to the values taken by the fractal parameters of the model. The detailed study of the distribution of size and textural properties of agglomerated structures make it possible to identify the rule that lead to their layout: the association is mainly possible between structures belonging to the same class concerning their hydro-textural and dimensional characteristics. Agglomeration regimes depending on the mode of water supply (low flow, high flow) are studied based on the notion of dimensionless spray flux. Concerning milk powder agglomeration in a fluidized bed, agglomeration mechanisms are studied by following the evolution of the size and water content of the samples taken during the operation of wetting / drying and thereafter studying the impact of some operational conditions and formulation on the properties of the final agglomerates and agglomeration regimes. A link between the processes (low shear mixer and fluidized bed) is discussed and opens onto a redefinition of granular flow regimes and the surface reactivity of particles.

Keywords: Agglomeration mechanisms, low shear mixer, fluidized bed, cereal powders, milk powders, fractal model, hydrotextural diagram, size distribution, liquid distribution.